BEITRÄGE ZUR CHEM. UNTERSUCHUNG

VON

URGINIA BURKEANA und URGINIA MARITIMA

NEBST

BEITRAGEN ZUR MIKROCHEMISCHEN UNTERSUCHUNG EINIGER GLYKOSIDHALTIGER HERZDROGEN

INAUGURAL-DISSERTATION VON R. F. KOHLI, BERN

Beiträge zur chemischen Untersuchung

von

URGINIA BURKEANA

und

URGINIA MARITIMA

nebst

Beiträgen zur mikrochemischen Untersuchung einiger glykosidhaltiger Herzdrogen

---

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Robert Fritz Kohli
Apotheker aus Bern

BERN · 1930
Buchdruckerei J. Schenk Söhne
Blumenbergstr. 47

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag von Herrn Prof. Dr. A. TSCHIRCH, nach Gutachten von Herrn Prof. Dr. L. ROSENTHALER angenommen.

BERN, den 17. Juni 1930.

Der Dekan: **Ed. Fischer.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

I. Teil.

Seite

Einleitung 1
Gang der Untersuchung 3
I. Kapitel: Fett 5
Petrolaetherauszug 5
Chloroformauszug 11
II. Kapitel: Glykosid 15
Versuche zur Gewinnung des Glykosides 19, 20, 23, 27
Froschversuche 25
III. Kapitel: Sinistrin 31
Sinistrin aus Urginia Burkeana 33
„ aus Urginia Maritima 37
Bestimmung der spezifischen Drehung von Sinistrin 43, 47
Hydrolyseprodukte von Sinistrin 47
Enzymversuche mit Sinistrin 50
Fällungsversuche mit Sinistrin 50
IV. Kapitel: Schleim 51
Schleim aus Urginia Burkeana 53
Hydrolyseprodukte: 1. Zuckersirup 54
Quantitative Bestimmungen 62
2. Säuresirups 64
Stickstoffgehalt des Schleimes 67
Eiweissreaktionen 67
Schleim aus Urginia Maritima 68
Hydrolyseprodukte: 1. Zuckersirup 70
2. Säuresirup 72

II. Teil.

Mikrochemische Untersuchungen 73
Mikrochemie von Urginia maritima 77
„ der Raphiden von Urginia maritima 78
„ der Membranen von Urginia maritima 79
„ der Kerne von Urginia maritima 79
„ des Raphidenschleimes von Urginia maritima . . . 80
„ ‚Inhalt der Parenchymzellen 81
„ des Sinistrins 82
„ der Zucker 84
„ der Glykoside 85

Seite

Mikrochemie der Glykoside von Urginia Burkeana 86
„ des Fettes 88
„ der Kationen 88
„ des Eiweisses 89
„ von Convallaria majalis 90
„ der Helleborusarten 92
„ von Helleborus niger 93
„ von Helleborus viridis 94
„ von Adonis vernalis 95
„ von Polygonatum multiflorum 96
Zusammenfassung 99
Literaturzusammenstellung 101

Meinem Vater in Dankbarkeit
gewidmet

Lebenslauf.

Ich, Robert Fritz Kohli, wurde am 12. Oktober 1902 in meiner Vater- und Heimatstadt Bern geboren.

Die ersten vier Schuljahre besuchte ich die öffentliche Primarschule, um dann in das „Freie Gymnasium" einzutreten, wo ich, einer durchgemachten langen Krankheit halber, die vierte Elementarklasse freiwillig wiederholte.

Im „Freien Gymnasium" war es auch, wo meine Liebe zu den Naturwissenschaften geweckt wurde. Ich schulde meinen dortigen Lehrern grossen Dank.

Nach der Maturität bezog ich im Herbst 1922 die Universität Bern, wo ich meine gesamten pharmazeutischen Studien absolvierte. Meine Praktikantenzeit verbrachte ich in der Juraapotheke des Herrn Rud. Stotzer, ebenfalls in Bern.

Im Herbst 1927 bestand ich mit Erfolg das Staatsexamen für Apotheker. In der darauffolgenden Zeit arbeitete ich bei Prof. Dr. Rosenthaler an der vorliegenden Dissertation, welche ich selbständig und ohne fremde Hilfe ausführte.

Ausser meinen Fachkollegien besuchte ich noch die kunstgeschichtlichen Vorlesungen von Prof. Weese und einige philosophische Vorlesungen von Prof. Herbertz.

Allen meinen Hochschullehrern spreche ich für die vielen Anregungen, die sie mir in wissenschaftlicher wie in rein menschlicher Hinsicht gaben, meinen herzlichsten Dank aus.

I. Teil.

Beiträge zur chemischen Untersuchung

von

Urginia Burkeana und Urginia Maritima

Einleitung.

Im Jahre 1921 referierte Prof. Dr. A. Theiler von der Veterinärversuchsstation Praetoria in der Berner Naturforschenden Gesellschaft über Tierseuchen in Südafrika. Unter anderem berichtete er auch von einer Liliaceenart, die durch ihre Giftigkeit viel zu Vergiftungen des weidenden Viehs Anlass gab und noch gibt. Seine Ausführungen[1] lauteten:

„Urginea Burkeana ist eine Liliacee, die hauptsächlich im Kalaharigrasland, aber auch im Hochland vorkommt und besonders für Schafe gefährlich ist. Sie wird von den Boeren als „Slangkop" das ist: Schlangenkopf, bezeichnet. Der Name kommt von einer entfernten Aehnlichkeit der aus dem Boden hervorkeimenden Pflanze mit dem Kopf einer Schlange. Sie ist eine der ersten Pflanzen im Frühling und wird als solche von den Schafen gerne gefressen und kann so die Ursache einer grossen Sterblichkeit werden. Sie ist auch giftig für Rinder. Schafe sterben meist unter den Erscheinungen einer akuten Magendarmentzündung; bei Rindern kann man neben Veränderungen im Darm einen Einfluss auf das Herz erkennen, nämlich Verlangsamung der Herzaktion. Von einer nahen Verwandten, der Urginia maritima, der sogenannten Scilla maritima, ist diese Wirkung bekannt. Urginia Burkeana dürfte vielleicht einmal pharmazeutische Verwendung finden."

Die starke Wirksamkeit der Pflanze war für Herrn Prof. Rosenthaler die Veranlassung, mir die Droge zur Untersuchung zu empfehlen.

Von den vielen bekannten, südafrikanischen Scillaarten ist meines Wissens noch keine chemisch vollständig untersucht worden. Die Untersuchungen beschränkten sich gewöhnlich darauf, nachzuweisen, dass die Pflanze ein Glykosid enthalte, welches für Mensch und Tier giftig sei. Diesem, in der Wirkung gleichartigen Glykosidgemisch verdankt ja die offizinelle Urginia mari-

[1]) Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern 1921.

tima (L.) Baker ihre pharmazeutische Bedeutung. Ueber diese allerdings häufig untersuchte Pflanze liegen eine grosse Zahl von Angaben vor. Ich habe am Schlusse dieser Arbeit eine Zusammenstellung der hauptsächlisten bis jetzt erschienenen Publikationen angeführt.

Medizinische Verwendung findet die Meerzwiebel als Herzmittel und als geschätztes Diureticum. Für gewöhnlich wird angegeben, dass eine Behandlung mit Scilla einer solchen von Digitalis gleichkomme. Ich möchte jedoch schon an dieser Stelle darauf hinweisen, dass sich bei eintretendem Tode das Froschherz nicht in Systole, sondern in einem sich der Diastole nähernden Zustand befindet. Eine Tatsache, auf die schon Felix Mendel hingewiesen hat.[1]

Eine weitere Verwendung auf Grund ihrer Giftigkeit findet die Pflanze als Rattenvertilgungsmittel.[2] und [3]

Eine andere Angabe besagt, dass die Droge wegen ihres Gehaltes an Kohlenhydraten zur Spiritusgewinnung geeignet sei.[4]

In Ubombo (Südafrika) dient eine nahverwandte Art, die Scilla lanzaefolia Bak. den Eingeborenen in gekochtem Zustand als Nahrung. Die Pflanze heisst dort „Iloba".

Ueber eine andere südafrikanische Art berichtet Ch. F. Juritz.[5] Es handelt sich dabei um Urginia macrocentra B., welche wie die Urginia Burkeana von den Boeren Slangkop genannt wird. Schafe und Ziegen sollen nach dem Genuss der jungen Triebe sterben. Juritz hatte von dieser Pflanze einen alkoholischen Auszug hergestellt und daraus das rohe, aktive Prinzip gewonnen. Diese zeitigte Digitaliswirkung und tötete Meerschweinchen bei subcutaner Injection. Die Pflanze wird als möglicher Ersatz der Meerzwiebel in Südafrika angegeben.

Literaturberichte habe ich immer zu Beginn eines neuen Abschnittes angeführt. Jedoch handelt es sich dabei stets um Angaben über die offizinelle Scilla.

---

[1]) Felix Mendel, Bulbus Scillae, ein zu Unrecht vernachlässigtes Herzmittel. Terapie der Gegenwart 1918, 135.

[2]) Wilh. Bartels, Diss., Hamburg 1926.

[3]) Dunin von Wasowicz, Anwendung als Rattengift. Czasop. Tow. aptekar Jg. 5, 305.

[4]) Rivière & Bailhache, Journ. de pharm. 6e série Tom IV 1896 No. I.

[5]) Chemical News 1923, pag. 26, 67 und 86.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle den Herren vom Veterinärdienst von Praetoria meinen herzlichsten Dank auszusprechen, für die Liebenswürdigkeit, mit welcher sie mir neues Material beschafft und zugesandt haben.

Die Arbeit wurde zu Ende des Jahres 1927 begonnen und im März 1930 zum Abschluss gebracht.

Gang der Untersuchung.

Ich habe aus meiner Pflanze durch Perkolation drei verschiedene Auszüge hergestellt:

1. einen Petrolätherauszug;
2. einen Chloroformauszug;
3. einen Alkoholauszug.

Durch Verrühren der mit den genannten Extraktionsmitteln ausgezogenen Droge mit Wasser erhielt ich einen vierten Anteil.

Ueber die Untersuchung des ersten und zweiten Auszuges berichte ich im Kapitel „Fett", über diejenige des dritten im Kapitel „Glykosid". Der wässrige Auszug wird im Kapitel „Schleim" und im Kapitel über „Sinistrin" behandelt. Im fünften Kapitel berichte ich über „Mikrochemisches zur Untersuchung einiger glykosidhaltiger Herzdrogen". Beim „Schleim" und „Sinistrin" habe ich mit analog hergestellten Auszügen aus der offizinellen Urginia maritima Paralleluntersuchungen vorgenommen.

Da ich im Verlaufe der Arbeit genötigt war, mir neues Material zu beschaffen, gelangte ich an die Veterinärversuchsstation von Praetoria. Von dieser zweiten Sendung liess ich mir neue, den meinen analoge Auszüge durch die Firma Siegfried in Zofingen herstellen.

Kapitel I.

Fett.

Dass die officinelle Meerzwiebel Fette enthält wurde schon früher gezeigt. Ich verweise dabei auch auf die Arbeit von E. Buschmann über die chemischen Bestandteile von Bulbus Scilae[1]. Da ich annahm, dass auch Urginia Burkeana solches enthalte, begann ich die Extraktion meines Pflanzenpulvers mit eigentlichen Fettlösungsmitteln und zwar mit Petrolaether vom Siedepunkt von 40° C. und hernach mit Chloroform.

I. Petrolaetherauszug.

Nach dem Pulverisieren wurde die Droge in Perkolatoren eingefüllt, deren Pfropfen vorher mit Petrolaether ausgekocht worden waren. Nun wurde mit Petrolaether solange perkoliert, bis die abfliessende Flüssigkeit ohne einen Rückstand zu hinterlassen abgedampft werden konnte. Die vereinigten Perkolate stellten, vom Petrolaether befreit, den Petrolaetherauszug dar.

Mit dem Petrolaetherauszug wurde noch derjenige Anteil des Chloroformextraktes (siehe unten) vereinigt, der nach dem Auskochen mit Petrolaether und nach dem Erkalten desselben in ihm in Lösung geblieben war. Dadurch strebte ich eine möglichst reinliche Trennung von Petrolaetherlöslichem und Chloroformlöslichem an.

Aus 8 kg Droge wurden 75 gr Petrolaetherextrakt erhalten.

Der Petrolaetherauszug wurde nun der Verseifung mit weingeistiger Kalilauge unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde der Auszug in einem grossen Rundkolben auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 70 gr weingeistiger Kalilauge (200 gr Aetzkali in 1 l 70% Weingeist) am Rückflusskühler verseift. Trotz mehrstündigem Erhitzen setzten sich an den Wänden beständig ungelöste Krusten an. Die Masse wurde nun heiss in einen

[1]) Archiv der Pharmazie, Bd. 257, pag. 79.

Schütteltrichter gebracht, welcher 110 gr Wasser enthielt. Der im Kolben verbliebene Rest wurde mit 110 gr warmem Wasser in den selben Schütteltrichter gespült. Nach genügender Abkühlung wurde die Lösung mit 270 cm^3 Aether $^3/_4$ Minuten durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wurde der Aether abgetrennt und die Ausaetherung noch mehrere Male wiederholt.

Die Seife wurde mit 10% Salzsäure in Ueberschuss versetzt. Die Fettsäuren ausgeaethert, der Aether mit Natr. sulfuric. sicc. getrocknet, abdestilliert und die so erhaltenen Säuren wieder in das Kaliumsalz übergeführt. Dies wurde zwei Mal wiederholt, wobei ich beim zweiten Male darauf achtete, dass die Säuren mit weingeistiger Kalilauge genau neutralisiert wurden.

Inzwischen hatte ich die vereinigten, aetherischen Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und den Aether abdestilliert. Auf diese Weise erhielt ich die Phytosterine.

Nun wurde sofort zur Untersuchung des fettsauren Kalisalzes geschritten.

Zur Trennung der flüssigen, ungesättigten von den ungesättigten und gesättigten festen Fettsäuren, wurde das Verfahren von Tortelli und Ruggeri[1] angewendet. 20 gr genau neutrale Seifenlösung wurde noch warm in eine siedende Mischung von 100 cm^3 10% Bleiazetatlösung und 50 cm^3 Wasser gegossen, die sich in einem $^1/_2$ l Erlenmeyerkolben befand. Während des Eingiessens wurde fortgesetzt geschüttelt. Während dem Abkühlen unter fliessendem Wasser lagerten sich alle Bleisalze an den Wänden des Kolbens ab und die Flüssigkeit wurde vollkommen klar. Diese wurde nun abgegossen und die Seife drei Mal mit 100 cm^3 70° Wasser gewaschen. Darauf wurden die an der Seife hängenden Wassertropfen mit Filtrierpapier entfernt und in den Kolben etwa 110 cm^3 Aether gegossen. Durch Schütteln löste sich fast alle Seife von den Wänden ab. Nun wurde am Rückflusskühler 20 Min. erwärmt und darauf während einer $^1/_2$ Stunde in fliessendem Wasser abgekühlt. Dadurch waren die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren in Lösung gegangen, während diejenigen der festen ungelöst blieben. Die aetherische Lösung wurde abfiltriert und die zurückbleibenden Bleisalze mit Aether nachgewaschen.

[1]) Chem. Zeitung 22 (1898) 600.

Die Lösung der Bleisalze wurde in einen Scheidetrichter gebracht und hier mit 10% Salzsäure durchgeschüttelt. Nachdem alles Salz zersetzt war, wurde die wässrige Schicht abgelassen und der Aether solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Opaleszenz mehr zeigte. Darauf wurde der Aether wie üblich entwässert und hernach im Wasserstoffstrom abdestilliert. Es resultierte als Rückstand eine braune, fettige Masse, die bald fest wurde. Zur Reinigung wurden diese Säuren wieder in Seife übergeführt und die Trennung nach Tortelli und Ruggeri wiederholt. Nun resultierte ein allerdings noch braungefärbtes, aber flüssiges Präparat, das auch bei längerem Trocknen im Vacuumexiccator bis zur Gewichtskonstanz klar und flüssig blieb. Dieses Präparat stellt die ungesättigten Fettsäuren dar.

Bestimmung der Jodzahl.

Angewandte Menge flüss. Fettsäure	0,1656 gr
Verbrauchte Jodlösung n/10	17,16 cm^3
Auf Jod umgerechnet	0,2176 gr Jod

Daraus berechnet sich die *Jodzahl* zu *131,5*.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandte Menge Säure	0,8280 gr
Verbrauchte n/10 weing. Kalilauge	23,79 cm^3

Das Molekulargewicht beträgt demnach unter Annahme, dass es sich um eine einbasische Säure handelt, *348*.

Wegen Materialmangel konnte eine weitere Untersuchung nicht ausgeführt werden. Insbesondere konnte nicht festgestellt werden, ob es sich um ein Gemisch handelt.

Nachdem auf diese Weise die aetherlöslichen Bleisalze der flüssigen Fettsäuren untersucht worden waren, wurde die Aufarbeitung der festen Fettsäuren in Angriff genommen.

Die in Aether unlöslichen Bleisalze wurden mit 10%iger Salzsäure etwas erwärmt bis vollständige Zersetzung eingetreten war. Dann wurde erkalten gelassen und die Säuren mit Aether ausgeschüttelt. Die Lösung wurde wieder mit Wasser bis zur Chloridfreiheit ausgewaschen, darauf getrocknet und der Aether abdestilliert. Die erhaltenen Fettsäuren wurden aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert.

Schmelzpunkt 69,5° C.

Zur Gewichtskonstanz wurden sie in Porzellanschälchen durch Schmelzen auf dem Dampfbade gebracht.

Molekulargewichtsbestimmung.

Erste Bestimmung durch Titration.

Angewandte Menge fester Fettsäuren . . . 0,4956 gr
Verbrauchte n/10 weing. Kalilauge . . . . 9,41 cm^3

Das Molekulargewicht beträgt *526,3.*

Zweite Bestimmung nach der Methode von Rast[1].

Das Molekulargewicht beträgt *602,8.*

Da diese Zahlen ungewöhnlich hohe Werte darstellen, entschloss ich mich aus den Mutterlaugen dieser Fettsäuren nochmals Substanz zu gewinnen. Die neue Säure wurde zehn Mal aus Alkohol umkristallisiert. Der nun konstante Schmelzpunkt lag bei 70,5° C.

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration.

Angewandte Menge Fettsäure . . . . . 0,2112 gr
Verbrauchte n/10 weing. Kalilauge . . . . 5,27 cm^3

Das Molekulargewicht beträgt *400,3.*

Auch bei der Berechnung dieser Werte wurde angenommen, dass es sich um eine einbasische Säure handle.

Die Werte liegen ziemlich weit auseinander. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die festen Fettsäuren ebenfalls ein Gemisch darstellen.

Während diesen Arbeiten war die nach der Zerlegung der Seifen zurückbleibende Flüssigkeit durch Erwärmen auf dem Dampfbade vom Aether befreit worden. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit, welche gelöste niedere Fettsäuren sowie Glycerin enthalten könnte, besass keinen Geruch. Ich neutralisierte deshalb mit Soda und dampfte die Masse auf dem Dampfbade zur Trockene ein. Den getrockneten und zerriebenen Rückstand behandelte ich mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler, um eventuell vorhandenes Glycerin in Lösung zu bringen. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf dem Dampfbade vom Alkohol befreit. Es blieb eine sirupöse Flüssigkeit zurück, welche wie folgt als Glycerin identifiziert wurde.

---

[1]) K. Rast. Berichte d. dtschen. Chem. Ges. 55 (1922) pag. 1051, 3727.

Die Lösung hält Kupferhydroxyd in Lösung.

Der Sirup wurde mit Kaliumbisulfat in Akrolein übergeführt und dessen wässrige Lösung untersucht. Dieselbe gibt:

1. mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydreaktion;
2. mit Orzin und rauchender Salzsäure rote Flocken;
3. wird mit Nitroprussidnatrium und Dimethylamin blau.

Dadurch ist Glycerin als Komponente des Fettes unzweifelhaft nachgewiesen.

Als letzten Anteil der Aufarbeitung meines Petrolaetherauszuges gelangte der durch Ausaethern aus der Verseifungsmasse gewonnene Körper zur Untersuchung.

Ich stellte zuerst fest, ob es sich um Phytosterin handle. Die Substanz gibt mit weingeistiger Digitoninlösung die für Phytosterin typischen Kristalle. Ferner treten die Farbenreaktionen mit Chloroform und Schwefelsäure, sowie mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid schwach positiv ein.

Da es sich also offenbar um ein Phytosterin handelt, wurde die ganze Masse, es sind 5,0 gr, mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluss im Oelbade bei 115° C. azetyliert. Das zu einer festen Masse erstarrte Reaktionsgemisch wurde darauf in der Wärme in Weingeist gelöst. Nach dem Erkalten schied sich das Azetat fast quantitativ wieder aus, wobei neben den gebildeten weissen Kristallen kleine Fettröpfchen auftraten. Die alkoholische Mutterlauge wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Dabei trat nur eine geringe Trübung ein, so, dass auf Abwesenheit von höheren Fettalkoholen geschlossen werden kann. Das Azetat wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei immer wieder eine Abscheidung kleiner Fettkügelchen stattfand, die sich in Alkohol nicht lösten. Ich erhielt schliesslich ein Produkt, das einen Schmelzpunkt von 137° C. besass. Um nun festzustellen, ob das erhaltene Azetat ein Gemisch darstelle, da der Azetatschmelzpunkt mit keinem der bekannten Phytosterinazetate zusammenfällt, bromierte ich den Körper nach der Methode von Windaus & Hauth.[1] Das Azetat wurde in 10 cm^3 Aether gelöst und mit 2,5 cm^3 einer 5%igen Bromeisessiglösung versetzt. Das entstandene Phytosterinazetatbromid

[1]) Windaus & Hauth, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 39 (1906), 4378.

schied sich sofort in der Kälte aus, während die abgetrennte Mutterlauge mit etwas Weingeist und Wasser versetzt, keine wesentliche Trübung mehr ergab. Nach den obgenannten Autoren gehören die Phytosterine, deren Azetatbromide bei der Bromierung sofort ohne Wasserzusatz ausfallen, zudem aus Kalabarsamen isolierten Stigmasterintypus. Die auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene Verbindung würde zum Typus des Sitosterins gehören.

Um sicher zu gehen und um das Azetat in reinerem Zustand zurück zu gewinnen, zerlegte ich das Bromid mit nascierenden Wasserstoff aus 1 gr Zinkstaub und 20 gr Eisessig durch Erhitzen am Rückflusskühler während mehreren Stunden. Ebenso behandelte ich das mit Wasser versetzte Filtrat, welches das Sitosterin hätte enthalten sollen. Im ersten Falle erhielt ich wieder einen weissen kristallinischen Körper, während sich in der zweiten Flüssigkeit nur Zinkazetat gebildet hatte. Ich filtrierte vom gewonnenen Phytosterinazetat ab, kristallisierte dasselbe mehrmals um und trocknete bis zur Gewichtskonstanz. Der nunmehrige Schmelzpunkt lag aber zu meinem Erstaunen bei 68° C. Es scheint, dass die Behandlung mit nascierendem Wasserstoff in diesem Falle eine weitere Zersetzung, als die gewünschte, bewirkt hat.

Um wenn möglich doch zu einem reinen Phytosterin zu gelangen, verseifte ich die Mutterlauge dieses zweifelhaften Azetates mit Kalilauge. Die Verseifungsmasse aetherte ich aus, wobei ich durch Bruch des Schütteltrichters allerdings fast alles verlor. Die geringe Menge aetherischer Lösung, die ich retten konnte, brachte ich in ein kleines Bechergläschen, dampfte den Aether ab und kristallisierte den zurückbleibenden minimalen Rest des Sterins aus Alkohol mehrmals um. Dann brachte ich das Ganze zur Gewichtskonstanz und bestimmte den Schmelzpunkt. Derselbe lag bei 93° C.

Zusammenfassend kann also über den Petrolaether-Auszug ausgesagt werden, dass das Fett aus einer Mischung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, verbunden mit Glycerin besteht. Es enthält ausserdem ein Phytosterin vom Typus des Stigmasterins.

Die quantitative Mikroanalyse für C und H der reineren festen Fettsäure ergibt die Werte für:

C 78,52 % H 13,24 %

Es handelt sich dabei offenbar um eine Cerotinsäure. Die quantitativen Mikroanalysen wurden von Dr. Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, ausgeführt.

II. Chloroformauszug.

Nach dem Trocknen der Droge, welche durch Petrolaether ausgezogen worden war, wurde dieselbe wieder in Perkolatoren eingefüllt und hier mit Chloroform extrahiert.

Ein Teil des, nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibenden Rückstandes, wurde mit Wasser in der Wärme durchgeknetet. Die nach dem Filtrieren klare Flüssigkeit gab mit α-Naphtol und Schwefelsäure die allgemeine Kohlenhydratreaktion. Deshalb wurde der ganze Auszug auf die angegebene Weise behandelt. Es resultierte eine trübe, sehr schwer zu filtrierende Flüssigkeit. Ein vollkommen klares Filtrat war nur dadurch zu erreichen, dass die Lösung mit Talc. venet. durchgeschüttelt und nach der Filtration durch eine Pukall'sche Tonzelle gesogen wurde.

2,5 cm^3 dieses nun klaren, wässrigen Extraktes wurden auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und darauf wieder mit Wasser aufgenommen und filtriert. Die Lösung reduziert Fehling'sche Mischung. Ein anderer Teil des Filtrates wurde mit einem gleichen Teil 10%iger Salzsäure gekocht. Er wird dabei flockig getrübt. Es wird also offenbar etwas aufgespalten. Auch dieser Teil reduziert Fehling'sche Lösung. Die gesamte Lösung wird im Vacuum auf dem Dampfbade zur Trockene gebracht. Im ganzen wurde 1 gr Substanz erhalten. Es handelt sich dabei wohl um einen Teil des Glykosides.

Dieses so ausgezogene Chloroform-Extrakt wurde nicht weiter untersucht. Es ist hart, dunkelbraun und spröde.

Der zweite von Siegfried erhaltene Chloroformauszug wurde zuerst mit 92%igem Alkohol am Rückflusskühler ausgezogen, wobei nicht alles in Lösung ging. Es wurde filtriert. Zurück blieb eine Substanz die sich nicht löste:

in Chloroform (!)
in Benzol,
in Xylol,
in Alkohol.

Die Masse ist ebenfalls bröckelig und lässt sich in der Hand leicht zerreiben. Es handelt sich dabei um keine kautschukartige Substanz. Dieser Körper wurde nicht untersucht.

Im alkoholischen Filtrate hatte sich eine ziemliche Menge eines flockigen Körpers abgeschieden. Abfiltriert verlaufen alle damit angestellte Reaktionen auf Phytosterin negativ. Deshalb wurde die gesamte Menge inklusive des wiederkonzentrierten Filtrates der Verseifung mit weingeistiger Kalilauge unterworfen. Nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen wurde die Masse in einen Scheidetrichter mit Wasser gegeben und der im Kolben verbliebene Rest ebenfalls mit warmem Wasser in denselben Schütteltrichter gespült.

Im Wasser bildete sich sofort ein dicker Niederschlag, nach dem Erkalten wurde ausgeaethert. Der Aether wurde mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagierte. Darauf wurde er getrocknet und abdestilliert.

Es blieb eine reinorganische Substanz, die leicht schmolz, schwer aetherlöslich war und die Phytosterinreaktion gab, zurück. Die Seifenlösung, welche durch Filtration von der ausgeschiedenen Substanz getrennt worden war, wurde auf dem Dampfbade vom Aether befreit und darauf mit $10^0/_0$iger Salzsäure angesäuert. Dabei schieden sich nur ganz unbedeutende Mengen von Fettsäure aus. Es ist deshalb anzunehmen, dass das Phytosterin und die Fettsäure aus Fett stammen, welches eigentlich in den Petrolaetherauszug gehörte, durch das Chloroform aber mit herausgelöst wurde. Die Säuren, wie das Phytosterin, wurden aus diesem Grunde nicht weiter untersucht.

Der allem Anschein nach nicht verseifte Körper wurde aus Spiritus umkristallisiert um die anhaftende Lauge zu entfernen. Dann wurde er in der Wärme in Chloroform gelöst. Beim Erkalten fällt er zum Teil wieder aus. Dieser Niederschlag wurde als Niederschlag I bezeichnet. Durch Einengen der Mutterlauge erhielt ich nochmals eine Portion, welche ich als Niederschlag II bezeichnete. Die abfiltrierte Chloroformlösung wurde darauf in einer Porzellanschale frei verdunsten gelassen. Es blieb eine fettartige Substanz zurück, die allerdings schwach die Phytosterinreaktion gab. Zur Hauptsache aber wird sie aus Rückständen von Niederschlag I und II bestehen. Sie wurde deshalb beiseite gestellt.

Die beiden Niederschläge wurden aus Alkohol unter nachherigem Wasserzusatz umkristallisiert. Ohne Wasserzusatz schied sich die Substanz so voluminös aus, dass ein Abnutschen oder Filtrieren unmöglich ward. Ein Umkristallisieren aus Azeton, Methylalkohol oder 50%igem Weingeist führte ebenfalls zu keinem Ziel.

Die Niederschläge wurden als einheitlich betrachtet.

Ein Anteil wurde nach der Reinigung mit Alkohol und Wasser auf dem Dampfbade getrocknet. Es blieb 1 gr Substanz zurück. Diese wurde nun in üblicher Weise der Azetylierung unterworfen. Scheinbar wurde der grössere Teil angegriffen. Von dem unangegriffenen Anteil wurde in der Hitze abfiltriert. Im Filtrat schied sich aber die Substanz sofort wieder aus. Ich setzte Alkohol zu und befreite den Niederschlag durch Abnutschen von der Mutterlauge. Nun wurde die Substanz nochmals in Alkohol gelöst. Beim Erkalten zeigte sich, dass sie sich nun noch voluminöser abschied. Um von der anhaftenden Essigsäure und Essigsäureanhydrid loszukommen wurde der Körper mit Wasser bei 40° C. behandelt. Durch diese Behandlung fällt er nun, ohne dass er sich gelöst hätte viel besser aus. Er wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und darauf in der Wärme in absolutem Alkohol gelöst. Dabei scheiden sich wieder ähnliche Fettkügelchen aus, wie sie schon beim Umkristallisieren des Phytosterinazetates aufgetreten waren. Die Lösung wird filtriert und der sich beim Erkalten ausscheidende Körper aus Alkohol mit nachherigem Wasserzusatz mehrmals umkristallisiert. Er wird darauf mit der Alkoholschwefelsäurereaktion auf Essigsäure geprüft. Die Reaktion fällt negativ aus. Der Körper wird also nicht verseift und er bildet also auch kein Azetat. In einem Porzellanschälchen im Dampftrockenschrank zur Gewichtskonstanz gebracht weist er einen Schmelzpunkt von 87° C. auf.

Ein zweiter Teil des zu untersuchenden Niederschlages wurde ausser mit den schon oben beschriebenen Lösungsmitteln zu Umkristallisationsversuchen mit Pyridin verwendet. Er ist in Pyridin spielend löslich. Auf Zusatz der zweifachen Menge Wasser bleibt er in der Wärme immer noch in Lösung. In der Kälte scheidet sich eine klare Gallerte ab. Giesst man die warme Pyridin-Wasserlösung in viel kaltes Wasser, so scheiden sich eine

Menge von gallertigen Flocken ab. Kocht man den Niederschlag mit Wasser allein, so schmilzt er und scheidet sich oben als Fetttropfen ab. Ebenso verhält er sich beim Kochen mit Salzsäure.

Deshalb wurde der ganze bleibende Rest mit viel Wasser verrührt und gekocht. Die ausgeschiedenen Tropfen werden nach dem Erstarren gesammelt und mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser nicht mehr alkalische Reaktion aufweist. Darauf wird dieser Körper ebenfalls im Dampftrockenschrank zur Gewichtskonstanz gebracht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 89° C.

Wie schon bemerkt unterscheiden sich die beiden Körper, die ja schon früher als einheitlich betrachtet wurden weder durch Aussehen noch durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel.

Zusammenfassend kann über den Chloroformauszug gesagt werden, dass er zum einen Teil aus einem in Alkohol, Xylol, Benzol und Chloroform (!) unlöslichen Körper und zum andern Teil aus einem fettartigen, nicht verseifbaren und nicht azetylierbaren Stoff besteht.

Die quantitative C und H-Bestimmung des Letzteren hat die Werte C = 81,30% H = 13,83% ergeben.

Aus diesen Werten resultiert die folgende Formel eines Alkohols: C_{24} H_{49} OH. Die Werte stimmen auf einen Carnaubylalkohol.

Kapitel II.

Glykosid.

I. Alkoholischer Auszug aus der ersten Sendung von Urginia Burkeana.

Nachdem mein Drogenpulver zuerst mit Petrolaether und hernach mit Chloroform ausgezogen worden war, wurde ein weiterer Auszug mit 90%igem Alkohol, ebenfalls durch Perkolation gewonnen. Ich bezweckte damit das Herauslösen des herzwirksamen Prinzips, welches ja, wie Theiler berichtete, in dieser Pflanze vorhanden sein soll.

Das Gefäss, in welches die Perkolationsflüssigkeit abtropfte, enthielt zur Wegnahme etwaiger Pflanzensäure stets Calciumcarbonat. Eine vollständige Neutralisation wurde nicht erreicht. Die Lösung wurde jeweils durch Vacuumdestillation zur Sirupkonsistenz konzentriert.

Zur Darstellung des Glykosides[1] wurden für die Glykoside der Scilla schon verschiedene Vorschriften veröffentlicht. Darunter zwei von der Firma Sandoz in Basel, welche ja die Herstellerin des gegenwärtig bekanntesten Scillapräparates, des Scillarens, ist.

Die erste Vorschrift[2] besagt, dass der Auszug mit Kohle behandelt werden soll. Von der Kohle wird abfiltriert und die Kohle mit Alkohol-Chloroform ausgezogen. Durch Eindampfen erhalte man das Glykosid.

Die zweite Vorschrift[3] lautet, dass man das Glykosid rein gewinne, wenn man den wässrigen Auszug aus weisser Scilla in Gegenwart von löslichen Salzen mit organischen Lösungsmitteln extrahiere, welche mit Wasser nicht mischbar sind. Die Extrakte werden vorsichtig im Vacuum eingedampft und hernach

[1]) L. Rosenthaler, Grundzüge der chem. Pflanzenuntersuchung, 3. Aufl. 43. Siehe auch L. Rosenthaler: Darstellung von Glykosiden, Oppenheimer Pincussen: Die Fermente und ihre Wirkungen, Bd. III.

[2]) Schweiz. Patent 115211 Ref. Chem. Zentralbl. 1927, I. 141.

[3]) Verfahren zur Gewinnung des herzwirksamen Glykosids aus Bulbus Scillae: Chem. Zentralbl. 1929, Bd. II, pag. 1323.

mit Fettlösungsmitteln ausgewaschen. Der Rückstand wird in einer Mischung von Wasser und einem, mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittel aufgelöst und die Lösung mit unlöslichen Gerbstoffällungsmitteln behandelt. Davon wird abfiltriert und das Glykosid durch vorsichtiges Eindampfen im Vacuum zur Trockene rein erhalten.

Diese Vorschrift ist erst nach Abschluss meiner Arbeit erschienen.

Eine andere Vorschrift stammt von Jarmerstedt.[1] Der wässrige Auszug aus Meerzwiebel wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und neutralisiert. Darauf wird eingeengt und leicht angesäuert und mit wässriger Tanninlösung gefällt. Der Niederschlag wird nicht ausgewaschen, sondern zwischen Filtrier-Papier getrocknet. Dann wird er mit absolutem Alkohol behandelt und das Gelöste filtriert. Das Filtrat wird mit Zinkoxyd und etwas Wasser zu einem Brei angerührt. Dieser wird vorsichtig getrocknet und hernach mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Abdampfen des Alkohols bis zur Trockene erhält man den gesuchten Körper. Von Jarmerstedt nennt diesen Scillain. Er bestehe aus Glykose und einem harzartigen, in Aether leicht löslichen Körper.

Eine weitere Angabe über die Darstellung des Scillitins von Kopaczewski[2] finden wir in der Dissertation von Wilh. Barthels[3]. Getrocknete Meerzwiebel wird mit Alkohol extrahiert, das gewonnene Extrakt mit Wasser verdünnt und die erhaltene Lösung mit Bleiazetat gefällt, zur Beseitigung der pflanzlichen Ballaststoffe. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat in der üblichen Weise entbleit. Das Filtrat wird im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Der hinterbleibende Stoff ist das Scillitin, das durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether weiter zu reinigen ist.

Ich füge an dieser Stelle noch die Arbeit von Stoll und seinen Mitarbeitern „Zur Kenntnis von Scillaren“ auszugsweise an.[4]

---

[1]) v. Jarmerstedt, Arch. exp. Path. 11 (1879) 22.
[2]) Comptes rendues 1914, pag. 1520.
[3]) Wilh. Barthels, Diss. Hamburg 1926.
[4]) A. Stoll, E. Suter und W. Kreis: Zur Kenntnis von Scillaren. Verhandlungen der Schweiz. Naturforsch. Ges. 108. Jahresversammlung. 1927.

„Unter Anwendung der schonenden Methoden zur Isolierung von empfindlichen Naturstoffen ist es uns zum ersten Male gelungen, die natürliche aktive Substanz der Meerzwiebel, frei von inaktiven Begleitern herzustellen und in ihrer Gesamtheit zu fassen.

Durch die Beseitigung der Gerbstoffe geht die Wirksamkeit der aktiven Substanz um etwa ein Drittel zurück; durch erneuten Zusatz von Gerbstoffen erreicht man wieder die ursprüngliche Wirksamkeit.

Die Untersuchung des reinen Stoffes hat die früher schon vermutete aber nicht bewiesene Annahme der Glykosidnatur der aktiven Meerzwiebelsubstanz bestätigt. Das reine Glykosid ist aber kein einheitlicher Stoff, es besteht zum Mindesten aus zwei einander hartnäckig begleitenden, in getrennter Form aber doch von einander stark verschiedenen Komponenten, deren Trennung anfangs weniger vollständig, mit sorgfältig ausgearbeiteten Methoden schliesslich säuberlich gelungen ist.

Das Scillaren A kristallisiert aus Holzgeist mit $6\,^1/_2\,\%$ Methylalkohol in glänzenden, vier- und sechseckigen Tafeln. Es ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Wasser schwer löslich bis unlöslich; am leichtesten löst es sich in wasserhaltigem Alkohol. Eine 5%ige Lösung in Wasser-Alkohol 1 : 3 zeigt für $[\alpha]_{20}^{D} = -78^{0}$. Das Glykosid A unterliegt leicht einer Hydrolyse. Schon in rein wässriger Lösung verliert es beim Erwärmen stark an Wirksamkeit. Die planmässige hydrolytische Spaltung in alkoholisch-wässriger Lösung führt in erster Stufe zu einem schön kristallisierenden Aglykon-Scillaridin A und einer Biose, die bei weiterer Spaltung in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in Rhamnose und Glykose zerfällt. Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung des Glykosides und seines Aglykons und die quantitative Bestimmung und Identifizierung der Spaltprodukte führten zu folgender Spaltungsgleichung:

$$
\begin{array}{lll}
C_{36}\,H_{52}\,O_{13} & \text{Scillaren A} & \\
\downarrow + H_2O & & \\
[C_{24}\,H_{32}\,O_4] + & C_{12}\,H_{22}\,O_{10} & \\
\downarrow - H_2O & \downarrow + H_2O & \\
\text{Scillaridin A } C_{24}\,H_{30}\,O_3 & C_6\,H_{12}\,O_6 + & C_6\,H_{12}\,O_5 \\
\text{sublimiert } \downarrow - H_{20} & \text{Glykose} & \text{Rhamnose} \\
C_{24}\,H_{28}\,O_2 & \text{Anhydroscillaridin A} &
\end{array}
$$

Der Körper $C_{24} H_{32} O_4$ ist nicht gefasst, er entsteht wohl nur intermediär, verliert aber sogleich 1 Molekül Wasser und geht in $C_{24} H_{30} O_3$ über. Dieses Scillaridin A liefert beim Erhitzen im Hochvacuum auf 180° bis 200° ein Sublimat und geht dabei unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser in $C_{24} H_{28} O_2$ das Anhydroscillaridin A über.

Die leichte Spaltbarkeit des Glykosids unter Bildung eines fast unwirksamen Aglykons gibt einen wichtigen Grund an für die geringe Wirksamkeit schlecht getrockneter Meerzwiebel und unsorgfältig daraus bereiteter Präparate.

Der in Wasser und Alkoholen leicht lösliche Anteil wird mit Scillaren B bezeichnet. Er macht gewichtsmässig etwa ein Drittel des Gesamtglykosids aus.

W. Kreis konnte daraus zwei chemisch und physikalisch von einander verschiedene Fraktionen von ungefähr gleicher Wirksamkeit gewinnen."

Dass meine Droge herzwirksame Substanzen enthielt, war schon früher durch Herrn Prof. Dr. Rosenthaler konstatiert worden. Er stellte drei verschiedene Präparate dar, welche er Herrn Dr. F. Uhlmann, Pharmakolog der Firma Ciba in Basel, zur Prüfung am Froschherzen übersandte. Das Resultat lautete: ...."Alle drei erwiesen sich als stark wirksam und zwar zeigten sie eine digitalisartige Wirkung: Verlangsamung der Pulse und Kammerstillstand in Systole...."

Da die Droge seit dieser Zeit bis zu Beginn meiner Arbeit längere Zeit aufbewahrt wurde, stellte ich, bevor ich die Untersuchung in Angriff nahm, fest, ob eine Wirksamkeit noch vorhanden war.

Zu diesem Zwecke pulverte ich 5 gr Droge und behandelte das Pulver mit 100 gr 90%igem Spiritus am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten und Filtrieren wurde der Spiritus auf dem Dampfbade vertrieben und der Rückstand mit 5 cm^3 Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und damit zwei Versuche am Froschherzen vorgenommen.

Die pharmakologischen Versuche führte ich unter Anleitung von Herrn P. D. Dr. Gordonoff vom pharmakologischen Institute aus, dem ich für seine freundliche Mithilfe sehr zu Dank verpflichtet bin.

Dem ersten Frosch wurde das Herz freigelegt. 10 Tropfen meiner Lösung bewirkten systolischen Herzstillstand.

Dem zweiten Frosch wurden 1,3 cm^3 in die Lungenlymphdrüse eingespritzt. Nach 5 Minuten stellten sich Krämpfe ein, denen der Tod folgte. Bei Freilegung des Herzens zeigte sich ebenfalls systolischer Stillstand.

Im weiteren verglich ich die Wirksamkeit meines Auszuges mit einem analog hergestellten der officinellen Scilla. Es zeigte sich, dass beide ungefähr die gleiche Stärke aufwiesen. Die verwendete officinelle Scilla war ebenfalls etwa 2 Jahre alt.

Die vereinigten alkoholischen Extrakte (siehe Seite 15) wurden als Sirup während 7 Wochen zur Kristallisation hingestellt. Es bildeten sich jedoch nur gelatinöse Massen, die sich am Boden und an den Wänden ansetzten. Darauf wurde der Alkohol im Vacuum auf dem Dampfbade vertrieben und dem Sirup so viel Wasser zugefügt, dass ein weiterer Zusatz keine Trübung mehr hervorrief. Nun wurde filtriert. Der Rückstand wurde in 90%igem Alkohol zur event. späteren Untersuchung aufgehoben. Das nun klare Filtrat wurde im Vacuum auf $^1/_4$ seines Volumens eingedampft.

Vorversuch zur Gewinnung des Glykosides.

Dieser Vorversuch wurde mit 10 gr der oben beschriebenen Lösung angestellt. Prof. Rosenthaler hatte schon bei seinen früheren Voruntersuchungen festgestellt, dass sich das Scilla-Glykosid durch Ammoniumsulfat aussalzen lässt, eine Tatsache, welche ja auch in der zweiten Vorschrift zur Darstellung des Glykosids von der Firma Sandoz berücksichtigt und verwertet wird. Deshalb wurden zu den 10 gr Lösung 7,0 gr Ammoniumsulfat gegeben. Es resultierte eine gesättigte Lösung, welche als Bodenkörper noch ungelöste Salzkristalle enthielt. Nach einigen Augenblicken fällt eine flockige Substanz aus. Man filtriert und trocknet den Rückstand bei mässiger Temparatur. Darauf wird derselbe mit 90%igem Alkohol kalt ausgezogen. Die entstandene Lösung wird darauf filtriert und in viel Aether gegossen. Dabei fällt der Körper in fleischfarbenen Flocken aus.

Um von der roten Farbe loszukommen, versuchte ich eine Entfärbung der ursprünglichen Lösung auf folgende Weise:

1. 5 cm^3 Lösung wurden mit Tierkohle behandelt. Es tritt keine Entfärbung ein.

2. In 5 cm^3 schlämmte ich frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd auf. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung etwas verdünnt. Bei zweimaliger Behandlung in der Wärme resultierte ein wasserhelles oder doch nur schwach gefärbtes Filtrat.

3. Derselbe Versuch wurde mit Bleihydroxyd wiederholt. Auch damit wird eine Entfärbung erzielt.

Da der Gedanke nahe lag, dass von den Hydroxyden nicht nur der Farbstoff, sondern, wie das ja bei der Kohle der Fall ist (1. Vorschrift von Sandoz), auch das Glykosid adsorbiert wurde, kochte ich die beiden zur Entfärbung bei vorigen Versuchen benützten Niederschläge mit 90%igem Alkohol am Rückflusskühler aus. Die erhaltenen alkoholischen Lösungen wurden konzentriert. Sie schmeckten stark bitter. In etwas absolutem Alkohol aufgenommen und in Aether gegossen, fällt ein flockiger, nun weisser Körper. Zugleich mit dem Farbstoff wird der Lösung also auch Glykosid entzogen.

Um mir über die dabei herrschenden quantitativen Verhältnisse Rechenschaft zu geben, stellte ich mir neuen Ammoniumsulfatniederschlag her. Derselbe wurde wieder getrocknet und am Rückflusskühler mit 90%igem Spiritus ausgezogen. Es wurde filtriert und das Ammoniumsulfat zweimal mit 20 cm^3 Spiritus nachgewaschen. Darauf wurden die alkoholischen Lösungen vereinigt und in zwei gleiche Teile geteilt. Ein Teil wurde konzentriert, in absolutem Alkohol aufgenommen und in Aether gegossen. Der andere Teil wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in der Wärme behandelt. Darauf davon abfiltriert und das Filtrat wie das nicht entfärbte weiter verarbeitet. Es zeigte sich, dass die nicht entfärbte Lösung eine weit bessere Ausbeute ergab.

Hauptversuch.

Nach diesem Vorversuche versetzte ich meine gesamte durch Alkoholperkolation erhaltene Lösung, welche wie beschrieben in eine wässerige übergeführt worden war, mit Ammoniumsulfat. Es wurden zu 1090 gr Lösung 800 gr Ammoniumsulfat zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde abfiltriert und der Rückstand durch

Abnutschen von anhaftender Flüssigkeit befreit. Er wurde darauf im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Das Filtrat wurde zum Sirup konzentriert. Nachdem dieser zu einem Kristallbrei von Ammonsulfat erstarrt war, wurde er mit 90%igem Alkohol übergossen und so beiseite gestellt.

Nachdem der erste Ammoniumsulfatniederschlag vollständig trocken war, wurde er mit 90%igem Alkohol am Rückflusskühler ausgezogen. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Sulfat zweimal mit Spiritus nachgewaschen und die vereinigten Lösungen etwas konzentriert. Es bildeten sich einige wenige Flocken. Von diesen wurde abfiltriert und das Filtrat in Aether gegossen. Auf diese Weise erhielt ich mein Roh-Glykosid.

Die beim Konzentrieren ausgefallenen Flocken schmeckten kaum bitter.

Mit einem kleinen Teil von zurückbehaltenem Ammonsulfatniederschlag wurden noch folgende Lösungsversuche unternommen:

1. Mit Methylalkohol: Der Auszug war wenig bitter, trotzdem quantitativ viel gelöst wurde und zwar war der Auszug gefärbt und enthielt ausserdem Ammoniumsulfat.

2. Mit Azeton: Das Ergebnis ist das gleiche.

3. Mit Essigaether: Es löst sich wenig, dafür jedoch farblos und sehr bitter.

4. Mit 80%igem Weingeist: Der Auszug ist bitter enthält aber viel Ammonsulfat und ist ausserdem stark gefärbt.

Da es also schien, als ob durch Ausziehen mit Essigaether eine Reinigung des Glykosids erreicht werden könnte, behandelte ich ein Drittel meines Roh-Glykosides mit diesem Lösungsmittel in der Kälte. Darauf wurde filtriert und der Essigaether auf dem Dampfbade vertrieben. Es blieb eine geringe Menge einer stark bitteren und nur schwach gefärbten Substanz zurück. Diese wurde mit der Bezeichnung „Essigaetherauszug“ beiseite gestellt.

Die im Kolben zurückgebliebene Menge unreinen Glykosids wurde mit 50° warmem Wasser in Lösung gebracht. Beim Erkalten fällt ein Stoff aus, der sich harzartig an der Kolbenwand festsetzt. Die übrige, noch stark gefärbte Lösung wurde, da sie doch zu dunkel erschien um so weiter verarbeitet zu werden, auf dem Dampfbade in einem Porzellanschälchen mit Bleihydroxyd vor-

sichtig verrührt. Bald trat Entfärbung ein. Darauf wurde filtriert und Filtrat wie Rückstand aufgehoben.

Nun wurden die verbleibenden $^2/_3$ meines Roh-Glykosids ebenfalls in Wasser gelöst und mit Bleihydroxyd entfärbt. Das Filtrat wurde mit demjenigen des ersten Drittels vereinigt. Die beiden Bleihydroxydmengen wurden in der Wärme mit Alkohol ausgezogen. Die Auszüge mit etwas Wasser versetzt und auf dem Dampfbade von dem Spiritus befreit. Darauf wurden auch diese mit den entfärbten wässerigen Glykosidmengen vereinigt. Nun wurde in die Lösung zwecks Entfernung des Bleis Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das entstandene Sulfid liess sich leicht abfiltrieren. Es wurde mit Wasser nachgewaschen, das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt und der Schwefelwasserstoff durch Durchleiten von Luft vertrieben. Die nun kristallklare, zwar etwas gelb gefärbte Lösung wurde darauf im Vacuum auf etwa 30 cm^3 eingeengt, dabei bilden sich neuerdings Flocken. Es wurde erkalten gelassen und filtriert und nun in einem Bechergläschen auf dem Dampfbade etwas weiter konzentriert. Dabei trat schon bald eine erneute Trübung auf und unter Entwicklung eines furfurolartigen Geruches schien die Lösung zu verharzen. Es war eine augenfällige, wenn auch vielleicht nicht quantitative Zersetzung des Glykosides eingetreten.

Die Untersuchung der Flüssigkeit zeigte, das dieselbe freie Salzsäure und geringe Mengen Schwefelsäure enthielt. Die Zersetzung ist dadurch erklärt.

Entstanden ist die freie Säure wohl aus dem Ammoniumsulfat welches Chloridhaltig war. Ammoniumchlorid ist ausserdem etwas leichter alkohollöslich als das Sulfat. Durch die Bleibehandlung bildeten sich dann die Bleisalze und aus diesen durch die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freien Säuren. Ob Pflanzensäure ebenfalls vorhanden war liess sich nicht ermitteln.

Da durch diesen Umstand eine weitere Untersuchung nur zu sehr zweifelhaften Resultaten geführt hätte, versuchte ich das Glykosid noch aus zwei anderen Flüssigkeiten darzustellen, welche ich im Verlaufe meiner Arbeit erhalten hatte.

Versuche zur Darstellung des Glykosides aus anderen Lösungen.

Der erste Versuch bezog sich auf den als Flüssigkeit vorliegenden Rückstand, der bei der Abdestillation des Schleimfällungsalkohols (siehe Kap. Sinistrin pag. 34) zurückblieb. 100 cm^3 dieses Rückstandes, welcher also einem wässrigen Auszug entsprach, aus dem der Schleim durch Alkohol ausgefällt worden war, wurde mit 70 gr Ammoniumsulfat versetzt. Nach 24 Stunden wurde abfiltriert und der Rückstand mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung nachgewaschen. Der Rückstand wurde bei gelinder Temperatur getrocknet, darauf mit 90%igem Alkohol in der Wärme ausgezogen und der Auszug konzentriert. Diese Lösung wurde dann in Aether gegossen. Es bildete sich eine geringe nicht flockige Trübung.

Die Gewinnung des Glykosids aus diesem Anteil erschien also nicht als vorteilhaft.

Der zweite Versuch wurde mit dem Filtrat der ersten Ammoniumsulfatfällung meines alkoholischen Auszuges vorgenommen (siehe pag. 21). Ein kleiner Teil der alkoholischen Lösung wurde auf dem Dampfbade von Alkohol befreit und damit Versuche zur Gewinnung des Glykosids durch Fällung mit acidum tannicum vorgenommen. Die Versuche wurden deshalb angestellt, weil dieses Filtrat von der ersten Fällung immer noch stark bitter schmeckte.

Es wurden folgende vier Reagensversuche angestellt:

1. 5 cm^3 Lösung + 5 cm^3 5%ige Tanninlösung.
2. 5 cm^3 Lösung + 5 cm^3 Tanninlösung + 1 cm^3 10%ige Salzsäure.
3. 5 cm^3 Lösung + 1 cm^3 10%ige Salzsäure und zur Kontrolle
4. 5 cm^3 5%ige Tanninlösung + 1 cm^3 10%ige Salzsäure.

Ausser beim Kontrollversuche treten überall Fällungen auf. Deshalb wurde der Rest der Lösung folgendermassen behandelt: Zuerst wurde die ganze Flüssigkeit mit 10%iger Salzsäure versetzt. Der entstehende Niederschlag, als „Salzsäureniederschlag" bezeichnet, wurde abfiltriert und das salzsaure Filtrat mit einer 5%igen Tanninlösung versetzt. Es entstand der „Tanninniederschlag".

Salzsäureniederschlag.

Dieser Niederschlag wurde gut mit salzsaurem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde er in Alkohol aufgenommen und die Mischung mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das davon abfiltrierte Filtrat gibt:

1. die allgemeine Kohlenhydratreaktion;
2. mit 10%iger Salzsäure gekocht wenige Flocken;
3. es reduziert Fehling'sche Lösung nicht;
4. der neutralisierte, mit Salzsäure gekochte Anteil, reduziert Fehling'sche Lösung ebenfalls nicht.

Tanninniederschlag.

Gut mit tanninhaltigem Wasser ausgewaschen resultiert ein schmieriger Rückstand. Derselbe wird mit Wasser verrührt, mit Bariumcarbonat ebenfalls neutralisiert. Das Filtrat davon verhält sich wie der Salzsäureniederschlag, nur wird Fehling'sche Lösung sowohl durch den nicht vorbehandelten, wie durch den mit Salzsäure gekochten Niederschlag schwach reduziert.

Durch diese Versuche gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass beide untersuchten Flüssigkeiten zur Gewinnung von neuem Glykosid ungeeignet seien. Ich verzichtete deshalb auf eine weitere Aufarbeitung.

II. Alkoholischer Auszug aus der zweiten Sendung von Urginia Burkeana.

Zuerst wurden 20 cm^3 dieses neuerhaltenen Fluidextraktes zur Trockene eingedampft und stehen gelassen. Es zeigte sich, dass dieser Rückstand ziemliche Hygroskopizität aufwies. Er wurde bald wieder dickflüssig. In dem entstandenen Sirup zeigten sich bei mikroskopischer Betrachtung verschiedene Kristalle in ziemlicher Anzahl. Dieselben bestanden zum Teil aus Würfeln, zum kleineren Teil aus gezackten Kreuzchen, die sich in der Folge zu Würfeln umlagerten. Die Abbildung derselben befindet sich am Schlusse dieses Kapitels (Seite 30).

Ich versuchte nun, mit einem kleinen Teil, für diese Kristalle geeignete Lösungsmittel zu finden.

1. 50%iger Alkohol löst sofort alles.
2. 66%iger Alkohol löst scheinbar die braune Masse sowie die Kreuzchen sofort, während die Würfel etwas resistenter sind.
3. 75% Alkohol löst alles.
4. 90% Alkohol löst alles.
5. Absoluter Alkohol, kalt und heiss: es entsteht eine starke Trübung. Er ist zur Trennung nicht zu gebrauchen.
6. Essigsäureaethylester löst nichts.
7. 90%iger Methylalkohol löst beides.

Da zu wenig Kristalle gebildet wurden um sie sammeln zu können, wurde der Sirup noch weitere 7 Wochen stehen gelassen. Es hatten sich keine neuen Kristalle gebildet. Die Kreuzchen hatten sich in Würfel umgelagert.

Trotzdem bei der Herstellung des Fluidextraktes der abfliessenden Flüssigkeit Calciumcarbonat zugesetzt worden war, reagierte dasselbe immer noch sauer. Bei einem Versuche die Lösung mit Ammoniak zu neutralisieren, beobachtete ich, dass auf Zusatz dieser Base eine Ausfällung eintrat. Um mir Rechenschaft zu geben ob der ausgefällte Stoff herzwirksam sei, stellte ich sogleich Froschversuche an.

Froschversuche mit dem alkoholischen Auszug.

I.

Es wurden 3 verschiedene Präparate am Frosch verglichen.

1. 20 cm^3 Fluidextrakt wurden auf dem Dampfbade vom Spiritus befreit und mit Wasser wieder auf 20 cm^3 ergänzt.

2. 20 cm^3 Fluidextrakt wurden mit Ammoniak gefällt und das Filtrat wie (1.) behandelt.

3. Der Niederschlag wurde in 20 cm^3 Wasser gelöst und auf dem Dampfbade auf die Hälfte eingedampft und mit Wasser wieder auf 20 cm^3 ergänzt.

Je 1 cm^3 dieser Präparate wurde Fröschen in den Lungenlymphsack eingespritzt. Alle Frösche gingen im Verlauf von

20 Min. ein, ohne dass ein typischer systolischer Herzstillstand konstatiert werden konnte. Es gelang also auf diese Weise nicht einen Wirkungsunterschied zwischen dem Niederschlag und dessen Filtrat zu beobachten. Immerhin schien es, dass der Niederschlag eine doch nicht unbeträchtliche Menge Glykosid absorbiert hätte.

II.

Da der Ammoniakniederschlag wie es sich gezeigt hatte wasserlöslich ist und eine Trennung nicht erreicht werden konnte, wiederholte ich den obigen Versuch noch einmal, nur dass ich an Stelle einer wässerigen Ammoniakflüssigkeit dies Mal Spiritus Dzondii verwendete. Der Niederschlag wurde ebenfalls mit Spiritus Dzondii sorgfältig ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit absolut farblos war. Darauf wurde der Niederschlag in Wasser gelöst und möglichst weit eingedampft um jeglichen Rest von Ammoniak zu vertreiben, und die Lösung mit Wasser wieder auf 20 cm^3 ergänzt und filtriert. Der unveränderte Auszug, sowie das Filtrat vom Niederschlag wurden wieder gleich behandelt wie sub I.

Den Fröschen wurde wieder je 1 cm^3 in den Lungenlymphsack eingespritzt.

Die Präparate wurden wie folgt bezeichnet:

1. Panpräparat.
2. Filtrat vom Niederschlag.
3. Niederschlag.

Die Wirkung war folgende:

1. Das Präparat wirkt rasch. Es zeigen sich zuerst verlangsamte Bewegungen, dann Krämpfe: Mund weit geöffnet, Leib lang gestreckt, Vorderpfoten wie zum Gebete zusammengehalten, dann Tod. Die Krämpfe wurden von Gordonoff eher als alkaloidartig bezeichnet, wie er sie bei Glykosiden noch nie beobachtet habe. Der Tod trat nach einer halben Stunde ein. Beim Fenstern des Herzens befand sich dasselbe nicht in typisch systolischem Stillstand, sondern höchstens wie es sich bei einer schwachen Digitaliswirkung ergibt. Die Systole bildete sich nachträglich noch aus, im Gegensatz zu Digitalis, wo die Systole am noch lebenden Herzen beobachtet werden kann. Zudem war das Herz nicht typisch gebläht.

2. Die Wirkung war dieselbe wie bei 1., nur war der Verlauf ein langsamerer. Der Tod trat nach einer Stunde ein. Das Herz befand sich in Systole.

3. Der Frosch blieb am Leben und zeigte sich sehr munter.

Mit diesem Versuche wurde erwiesen, dass durch Ammoniak kein herzwirksamer Bestandteil ausgefällt wird.

Deshalb neutralisierte ich dem gesamten, sauerreagierenden, alkoholischen Auszug mit 10%igem Ammoniak. Ich brauchte auf 7 kg Flüssigkeit nur 8 cm^3 Ammoniak zuzusetzen. Die Reaktion wurde durch Tüpfelversuche auf Lakmuspapier festgestellt.

Gewinnung des Glykosides.

Zur Gewinnung des Glykosides wurde diesmal zuerst die gesamte Menge mit Kohle behandelt, wie es die erste Vorschrift von Sandoz angibt. Hernach wurde abfiltriert und das Filtrat im Vacuum von Alkohol befreit und mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Die Lösung wurde nun zuerst mit chemisch reinem Ammoniumsulfat halb gesättigt, da sich gezeigt hatte, dass schon bei dieser Konzentration eine Fällung stattfindet. Von dem Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat nun mit der nötigen Menge Ammoniumsulfat bis zur Ganzsättigung versetzt. Auch davon wurde abfiltriert und das Filtrat mit Calciumcarbonat eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, wodurch sich, in Lösung gebliebenes, Ammonsulfat ausschied. Das klare Filtrat wurde beiseite gestellt. Auf diese Weise erhielt ich also:

1. ein Kohlepräparat (nicht extrahierte Kohle);
2. Ammonsulfathalbsättigungsniederschlag;
3. Ammonsulfatganzsättigungsniederschlag;
4. eine alkoholische Lösung des nicht gefällten Anteils.

A. Aus der Kohle wurden vier verschiedene Auszüge hergestellt. Je ein Teil wurde

1. mit dem von Sandoz empfohlenen Chloroform-Alkoholgemisch ausgezogen;
2. mit kaltem Weingeist;
3. mit heissem Weingeist und
4. mit Wasser extrahiert.

Bei allen Versuchen resultierte eine sehr schlechte Ausbeute.

B. Der Ammonsulfathalbsättigungsniederschlag wurde mit 90%igem Weingeist in der Wärme extrahiert. Das Filtrat vom Alkohol befreit und in Wasser aufgenommen. Der gebildete Niederschlag wurde wieder in Alkohol gelöst. Ich bekam also:

1. eine wässerige Lösung;
2. eine Lösung des Weingeistlöslichen.

C. Der Ammoniumsulfatganzsättigungsniederschlag wurde wie der vorhergehende behandelt. Es resultierte ebenfalls

1. eine wässrige Lösung;
2. eine Lösung des Weingeistlöslichen.

D. Die nicht gefällte alkoholische Lösung wurde im Vacuum zur Trockne gebracht.

Aus allen Auszügen wurden Trockenpräparate hergestellt. Quantitativ erhielt ich überall nur ganz geringe Mengen. Zu erwähnen ist noch, dass alle Ammoniumsulfatpräparate auf die früher beschriebene Weise über Alkohol und Aether gereinigt wurden.

Nun wurde der Beweis erbracht, dass es sich hier tatsächlich um Glykoside handelt. Eine Probe des weingeistlöslichen Anteils der Ammoniumsulfatganzsättigung wurde mit Fehling'scher Lösung gekocht. Es tritt keine Reduktion ein. Eine andere Probe wurde mit Salzsäure erwärmt, wobei sich Flocken bilden und die alkalisch gemachte Lösung ebenfalls mit Fehling'scher Lösung behandelt. Dies Mal trat eine Reduktion ein. Es ist deshalb einwandfrei die Glykosidnatur der so dargestellten Körper erwiesen.

Mit allen Präparaten wurden folgende chemischen Reaktionen angestellt:

1. Die Keller'sche Reaktion auf Digitoxin oder Digitoxose.
2. Fällungsversuche mit den, in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Reagenzien.

Die Keller'sche Reaktion wird ausgeführt wie folgt:

Der zu untersuchende Körper wird in Eisessig gelöst und etwas Ferrichlorid zugegeben. Beim Unterschichten mit konzen-

trierter Schwefelsäure soll an der Berührungsfläche ein blaugrüner Ring auftreten.

Keller'sche Reaktion		K J_3	Mayers Reagens	HBr Br	Si-Wo Säure	Tannin 1 %	Reinigers Salz
A 1.	Positiv	—	++	++	—	+++	—
2.	Positiv	—	—	+++	—	+	—
3.	Negativ	—	—	+++	—	++	+
4.	Positiv	—	—	+++	—	+	—
B 1.	Negativ	+	+	+++	++	++	++
2.	Negativ	—	—	+++	—	++	+
C 1.	Positiv	—	++	+++	—	+++	—
2.	Positiv						
D	Ganz schwach Positiv	+	+	+	+++	+	—

Bemerkenswert ist, dass durch die Halb-Sättigung mit Ammoniumsulfat ein Körper ausfällt, der die Keller'sche Reaktion nicht gibt, während bei der Ganz-Sättigung die Reaktion eintritt.

Die parallel mit diesen Reaktionen ausgeführten Froschversuche ergaben mit je 0,05 gr Substanz pro Frosch folgendes Resultat:

A 2 Krämpfe nach 10 Min. Tod nach 20 Min.;
A 3 Krämpfe nach $^1/_4$ Stunde. Tod nach 40 Min.;
B 2 Tod nach 20 Min.;
C 1 Tod nach 20 Min.;
D bleibt am Leben.

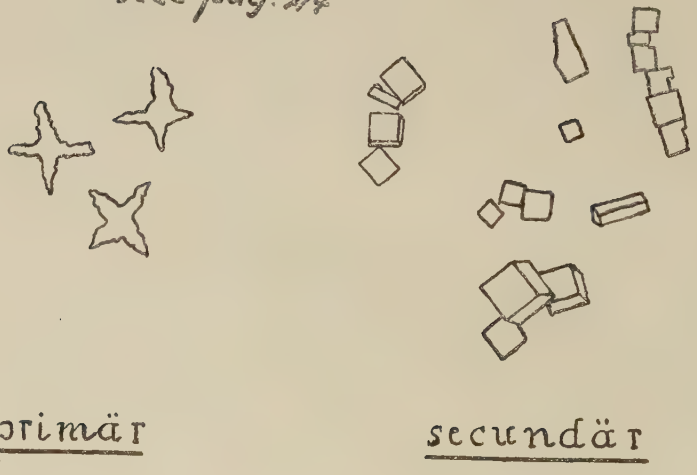
Am Frosch zeigten also die beiden, durch verschiedene Ammonsulfatkonzentrationen erhaltenen Präparate, keinen Unterschied.

Das Glykosid zersetzt sich in kalter, neutraler, wässeriger Lösung schon in kurzer Zeit. Ein Beweis für die grosse Empfindlichkeit dieses Körpers.

Da ich, wie schon mitgeteilt, nur sehr geringe Mengen Glykosid erhalten hatte, musste ich leider von weiteren Untersuchungen absehen.

---

vide pag. 24



primär secundär

Kapitel III.

Sinistrin.

Schon bei frühen pharmakologischen Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile der Zwiebel von Urginia Scilla Steinh. nun Scilla Maritima L. Baker wurde ein Stoff bemerkt, der bis ins Jahr 1879 als Gummi aufgefasst wurde. Solches wurde daher stets als Bestandteil der Scilla aufgeführt. Erst Schmiedeberg[1] zeigte im Jahre 1879 dass es sich keineswegs um Gummi, sondern vielmehr um ein neues Kohlehydrat handle. Dieses gehöre nach seinen äusseren Eigenschaften zum Typus des Achroodextrins von Naegeli und Brücke. Jedoch dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht in Dextrose, sondern in einen Zucker der zum grössten Teil aus Fructose besteht, über.

Schmiedeberg nennt nun dieses Kohlehydrat „Sinistrin" da dieser Name unmittelbar eine Reihe von Vorstellungen über solche Eigenschaften der Substanz erwecke, welche denen des Dextrins gleichartig oder entgegen gesetzt sind.

Der Name Sinistrin wurde übrigens schon früher für allerdings andere Stoffe verwendet und zwar erstmals von Marquart[2] im Jahre 1834 für Inulin oder Laevulose und dann im Jahre 1875 von Kühnemann[3] für einen Schleim, den er aus Gerste erhielt.

Schmiedeberg schliesst aus dem reichlichen Vorkommen dieses Körpers in Pflanzenteilen, welche Assimilationsprodukte bilden oder vorzugsweise Reservestoffe beherbergen, dass es sich um ein Kohlehydrat handle, welches sich in der einen oder andern dieser Richtungen an den Stoffwechselvorgängen der Pflanze beteilige.

---

[1]) O. Schmiedeberg: Ueber ein neues Kohlehydrat. Zeitschr. f. physiologische Chemie, Bd. III 1879, pag. 112.
[2]) Lieb. Annalen 10 1834, 92.
[3]) Ber. d. Chem. Ges. 1875, 206.

Das Sinistrin wurde von dem oben erwähnten Autor sehr eingehend untersucht. Ich führe hier vorerst nur die Darstellung im Wortlaut der Schmiedeberg'schen Publikation an, da ich mich im Wesentlichen an seine Arbeitsweise gehalten habe. Die von ihm gefundenen Daten werde ich an betreffender Stelle mit den meinen vergleichen.

„Darstellung und Reinigung des Sinistrins beruht auf seinem Verhalten gegen die Azetate des Bleis, seiner Unlöslichkeit in Alkohol und der Eigenschaft mit Calciumhydroxyd eine in Wasser schwer lösliche Verbindung zu bilden. Man verfährt dabei am Zweckmässigsten in der folgenden Weise: Getrocknete und gepulverte rote oder weisse Meerzwiebel wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser mit so viel Bleiessig vermischt, dass auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr eintritt. Das klare, fast farblose Filtrat, welches das Sinistrin enthält, wird, nach der Entbleiung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure mit reichlichen Mengen von Kalkmilch versetzt und gut umgerührt. Das Gemisch nimmt bald entweder eine breiartige Beschaffenheit an, oder es entsteht bei geringer Konzentration ein reichlicher Niederschlag von Sinistrinkalk, der auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Hierauf rührt man ihn mit Wasser zu einem dünnen Brei an und leitet Kohlensäure ein, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Die zur vollständigen Abscheidung des kohlensauren Kalks erwärmte und dann abfiltrierte, meist noch gelblich gefärbte Sinistrinlösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure von dem Rest des Kalks befreit, mit Tierkohle möglichst entfärbt, dann bei einer Temperatur von 40—50° bis zu einem mässigen Grade konzentriert und schliesslich zur Ausfällung des Sinistrins anfangs mit verdünnterem zuletzt mit absolutem Alkohol versetzt. Das Sinistrin bildet nach der Fällung eine weiche teigartige Masse, die nach 24—36 stündigem Stehen unter absolutem Alkohol, besonders wenn man sie von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe knetet und zerreibt, allmählich hart und spröde wird und schliesslich ein weisses gröbliches Pulver bildet, das auf einem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet wird."

I. Sinistrin aus Urginia Burkeana.

Da zu vermuten war, dass die von mir untersuchte Scillaart wie ihre bekannte Schwester Sinistrin enthalte, versuchte ich solches nach der oben zitierten Vorschrift darzustellen und da ich mir über die Beschaffenheit des ganzen Schleim bildenden Komplexes Klarheit verschaffen wollte, stellte ich mir zugleich den gesamten Rohschleim dar.

Verrührt man gepulverte Urginia Burkeana mit Wasser, so tritt schon innerhalb der ersten 2—3 Minuten eine starke Quellung ein und in weiteren 10 Minuten erstarrt die ganze Mischung zu einer prächtigen Gallerte. Noch 10 Teile Wasser genügen, um mit einem Teil Droge ein absolut festes Gel zu bilden.

Für meine Zwecke ging ich von dem, mit den oben erwähnten Lösungsmitteln extrahierten und hernach an der Luft auf Papier ausgebreiteten und so getrockneten Drogenpulver aus. Dieses wurde in grossen Porzellanschalen mit reichlichen Wassermengen angerührt und etwa 6 Stunden stehen gelassen. Es zeigte sich, dass der gebildete Schleim weder durch Abnutschen noch Abpressen oder Kolieren von der Droge getrennt werden konnte. Dies wurde erst auf folgende Weise erreicht:

Zu der schön rubinrot gefärbten Masse werden pro kg Schleim wenige Tropfen 30%ige Natronlauge zufliessen gelassen. Rührt man nun um, so verflüssigt sich das Gel augenblicklich und wir erhalten eine, allerdings noch leicht sirupöse Flüssigkeit, welche nun durch Abnutschen mühelos von dem Pflanzenpulver abgetrennt werden kann. Zur Vorsicht wurde die Lösung dann noch filtriert.

Bemerkenswert war auch der Umstand, dass durch Zufügen von Lauge die rote Farbe analog dem Verhalten der Anthocyane, zu denen auch der Farbstoff der roten Maritimazwiebel gehört, in ein dunkles violett, ja fast in blau überging. Dieselbe Beobachtung hat übrigens schon Hartwich[1] mit Kalilauge bei der roten Scilla gemacht.

---

[1]) C. Hartwich, Arch. d. Pharmacie, Bd. 227, pag. 577 und A. Tschirch, Handbuch Bd. II, 1579.

Diese alkalische Lösung wurde nun mit Essigsäure wieder in den Gelzustand zurückgeführt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass nur das Gel durch 90%igen Alkohol in schönen Flocken abgeschieden wird. Die alkalische Lösung bildet damit nur eine schmutzige Trübung, welche schlecht filtriert werden kann.

Versuche mit Gerbsäurelösungen von verschiedener Konzentration haben gezeigt, dass der Schleim durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Dies bedeutet einen Unterschied gegenüber dem Schleime der officinellen Scilla, welcher durch dieses Reagens ausgeflockt wird.[1]

Auf die oben beschriebene Weise waren 10 kg Schleimlösung erhalten worden. Zur Ausflockung wurden 30 kg 90%iger Spiritus gebraucht. Die abgeschiedenen Flocken, welche rasch auf den Boden des Gefässes sinken, wurden nun mit einem Wasser-Weingeistgemisch von 1 Teil Wasser und 3 Teilen 90%igem Spiritus dekantiert, bis der Waschalkohol keine reduzierende Substanz mehr enthielt. Nun wurde dieser so dargestellte Rohschleim bis zur weiteren Verarbeitung in diesem Medium aufbewahrt.

Es wurde nun versucht, in diesem so dargestellten Schleime Sinistrin nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurden 40 gr meines Rohschleimes in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig versetzt und von dem entstandenen Niederschlag abgenutscht. Dieser wurde mehrmals mit frisch ausgekochtem aqua dest. nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach Filtration der Schwefelwasserstoff durch Durchleiten von Luft ebenfalls entfernt. Nun wurde frisch bereitete Kalkmilch zugesetzt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert und der Niederschlag selbst mit Kalkwasser nachgewaschen. Da es mir darauf ankam, sofort festzustellen, ob es sich hier um Sinistrin handle oder nicht, wurde von einer Zersetzung des Kalkniederschlages abgesehen und dieser direkt zur Resorcin-Salzsäureprobe auf Fructoside verwendet. Es trat keine Rotfärbung auf, deshalb konnte mit Sicherheit angenommen werden, dass mein, durch Alkoholfällung erhaltener Schleim kein Sinistrin enthalte. Zur Vorsicht wurde

[1]) L. Rosenthaler, Chem. Charakterisierung von Drogen: Pharm. Zeitg. 1927, No. 101.

mit dem Kalkniederschlag noch die allgemeine Kohlehydratreaktion mit α-Naphtol-Schwefelsäure angestellt. Auch diese Probe verlief negativ. Auf dem Platinblech geglüht, erweist sich dieser Niederschlag als rein anorganischer Natur.

Das negative Ausfallen dieser Prüfung auf Sinistrin in dem Schleime, wie er von mir dargestellt wurde, konnte nur so erklärt werden, dass die Pflanze entweder wenig Sinistrin enthalte oder aber, dass diese bei einer Alkoholkonzentration von 67% noch gut in Lösung gehalten werde.

Um dies aufzuklären, wurde ein nochmaliger Versuch, Sinistrin nachzuweisen, unternommen und zwar diesmal nicht vom Schleime ausgehend, sondern vom Drogenpulver selbst. Ich verwendete dazu ein Pulver, welches zwecks Versuchen erst einmal mit Essigaether und mit 92%igem Alkohol extrahiert worden war. Daneben wurde ein parallel laufender Versuch mit Pulver von Scilla maritima angesetzt, sowie einer mit Pulver meiner ausgezogenen Scillaart. Zu allen drei Versuchen wurden Mengen von je 100 gr Drogenpulver verwendet. Auch bei dieser Versuchsreihe wurde der Schmiedeberg'sche Gang nur bis und mit der Fällung mit Kalkmilch innegehalten. Schon hier zeigte sich, dass die officinelle Urginia Maritima etwa die zehnfache Menge Calcium-Verbindung ergab, als das bei der Urginia Burkeana der Fall war. Die Kalkniederschläge wurden alle als Fructoside identifiziert. Dadurch ist erwiesen, dass beide Zwiebelarten einen Körper enthalten, der mit Calcium eine wasserschwerlösliche Verbindung bildet und der, beim Erwärmen mit Salzsäure von 18% im Wasserbad bei Zusatz von Resorcin, die für Fructose und Fructoside charakteristische Rotfärbung zeigt.

Durch diese Versuche ist also erwiesen, dass auch die afrikanische Urginia Burkeana ein Fructosid enthält und es blieb mir nur noch dasselbe aus dem Filtrat der Schleimfällung zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge dieser Flüssigkeit konzentriert, wobei sich Kristalle von Natriumazetat bildeten, welches durch die Behandlungsweise des Schleimes entstanden war. Von diesen Kristallen wurde abfiltriert und die stark konzentrierte Lösung mit Wasser wieder etwas verdünnt. Nun wurde versucht mit Bleiazetat eine Fällung herbei zu führen. Durch dasselbe wird eine geringe Ausflockung erreicht, welche,

nachdem sie auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen und dann fein zerrieben worden war, mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Es resultierte eine übelriechende braune Schmiere, die quantitativ zu unbedeutend war um weiter verfolgt zu werden. Das Filtrat der Bleiazetatfälluug wurde nun mit Bleiessig versetzt, um die gleichen Verhältnisse zu schaffen, wie Schmiedeberg sie vorschreibt. Auch hier wurde noch eine geringe Ausfällung erreicht. Abfiltriert, wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit und der Schwefelwasserstoff durch Luft vertrieben. Die nach dem Filtrieren resultierende Flüssigkeit wurde nun wieder mit Kalkmilch versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und eine Probe des Calciumsalzes auf Fructosid geprüft. Die Probe fällt positiv aus. Der Rest des Calciumsalzes wird aufgehoben um mit dem Kalksinistrin vereinigt zu werden, welches aus der Hauptmenge des alkoholischen Filtrates nach der soeben beschriebenen Methode dargestellt wird.

Mit einem kleinen Teil des Schleimfiltrates wurde versucht eine Fällung mit Tannin zu erreichen. Tannin gibt jedoch mit dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag.

Die vereinigten Kalksalze werden nun mit einer Oxalsäurelösung versetzt, die überschüssige Oxalsäure mit Calciumcarbonat weggenommen und filtriert. Zu dem Filtrat wird die gleiche Menge 90%iger Weingeist gegeben um alles Calciumsalz abzuscheiden und filtriert. Die nun klare alkoholisch-wässerige Lösung des frei gemachten Sinistrins wird auf dem Dampfbade eingeengt. Dabei fallen einige wenige Flocken aus. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat direkt in absoluten Alkohol einlaufen gelassen. Dabei entsteht eine starke Trübung, welche sich bis zum Morgen als grosse Flocken am Boden abscheidet. Der Alkohol wird abgegossen und das Sinistrin in möglichst wenig Wasser gelöst. Da die Lösung nicht eine klare ist, und also noch etwas Calciumsalz mitgegangen war, wird filtriert und der Niederschlag auf Calcium geprüft. Dies geschah auf mikrochemischem Wege mit 10%iger Jodsäure. Es war wie vermutet Calciumsalz vorhanden.

Dennoch wurde die nun klare Lösung polarisiert. Diese wies, unter Zuhilfenahme einer 2 dm Röhre eine Linksdrehung von 3,8° auf.

Zur weiteren Reinigung wurde hernach mit n/10 Salzsäure knapp angesäuert, wobei nur 1 Tropfen Säure in Ueberschuss zugegeben wurde. Als Indikator wurde Lakmuspapier zu Tüpfelversuchen verwendet. Diese nunmehr schwach salzsaure Lösung wurde in absoluten Alkohol gegossen worin das gebildete Calciumchlorid ja löslich ist.

Nach dem Absetzen des Sinistrinniederschlages wurde der Alkohol neuerdings abgegossen und das Sinistrin wieder in Wasser gelöst. Dies wurde wiederholt bis in der wässerigen Lösung keine Salzsäure mehr nachzuweisen war. Dann wurde das Sinistrin in 5 cm^3 Wasser gelöst und alsdann in absoluten Alkohol filtriert. Diese nunmehr reine Sinistrinlösung erzeugte darin eine kolloidale Lösung, die erst auf Zusatz von Aether ausgeflockt wurde. Das Produkt wurde auf einem Filter gesammelt und da es zu wenig war um damit noch weitere Untersuchungen anzustellen als Präparat aufgehoben.

Der genaue Nachweis, dass es sich bei dem isolierten Körper um Sinistrin handelt konnte also nicht erbracht werden.

II. Sinistrin aus Urginia Maritima.

Obschon das Sinistrin von O. Schmiedeberg, wie schon eingangs dieses Kapitals erwähnt, sehr ausführlich untersucht wurde, haben sich dennoch seit Erscheinen der Publikation des oben zitierten Autors noch verschiedene Chemiker mit demselben Stoffe beschäftigt. Auch das nahe verwandte Inulin wurde als Typus dieser Art Kohlehydrate zu verschiedenen Malen untersucht und mit dem Sinistrin verglichen.

Trotz dieser Arbeiten blieb aber die Schmiedeberg'sche Untersuchung nach wie vor die eingehendste, wenn auch fast alle neueren Autoren andere Daten und Konstanten erhalten, die jedoch dann wieder unter sich nicht übereinstimmen.

Schmiedeberg stellte für das Sinistrin die bekannte Stärke- oder Dextrinformel von $C_6\ H_{10}\ O_5$ auf. Die spezifische Drehung von $\measuredangle D = -41{,}4^0$

Der Aschegehalt beträgt bei seinem Präparat 0,12%.

Es wird weder durch Bleiazetat, noch durch Bleiessig gefällt. Schwerlösliche Bleiverbindungen entstehen erst durch Zusatz von Ammoniak.

In absolutem Alkohol ist es gar nicht, in Weingeist nach Massgabe des Wassergehaltes ein wenig löslich.

Da das bloss über Schwefelsäure monatelang getrocknete Sinistrin immer noch Alkohol enthält, wenn es aus letzterem gewonnen wurde, wird Schmiedeberg zur Annahme gezwungen, dass es sich dabei um eine wirkliche Verbindung beider handle. Sein, im Schwefelsäureexikator getrocknetes Sinistrin erlitt beim Erwärmen auf 100° C. einen Gewichtsverlust von 12—13%. Bei höherer Temperatur von 110° C. war immer noch eine Gewichtsabnahme zu konstatieren. Er stellte die Formel eines Alkoholates auf, welches bei der Zusammensetzung von 2 (C_6 H_{10} O_5) + C_2 H_5 OH, 12,43% Alkohol enthalten würde.

Die Konzentration und Temperatur der Lösung haben nach Schmiedeberg auf die Stärke der Drehung keinen Einfluss.

Speichel und Malzferment wirken auf das Sinistrin nicht saccharifizierend. Dagegen wird es beim $^1/_4$ bis $^1/_2$stündigen Erwärmen seiner verdünnten, 1—2% schwefelsäurehaltigen Lösung, auf dem Wasserbade vollständig in Zucker übergeführt.

Durch Vergleiche der Werte, welche durch Polarisation und solcher, welche durch Reduktion von Fehling'scher Lösung erhalten wurden schliesst er, dass der Sinistrinzucker aus mindestens 2 Zuckerarten bestehe, welche Kupferoxyd in demselben Masse reduzieren, auf die Ebene des polarisierten Lichtes dagegen einen verschiedenen Einfluss ausüben.

Er schliesst weiter, dass die Linksdrehung des Sinistrinzuckers nur von seinem Laevulosegehalt abhange, der übrige Anteil demnach optisch unwirksam sei. Diesen Schluss begründet er durch die grosse Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Temperatur bei Fructoselösungen.

Die Differenz der spezifischen Drehung für Laevulose beträgt nach Dubrunfaut für 1° C. im Mittel 0,6970°, für die invertierte Sinistrinzuckerlösung aber nur 0,523°. Demnach berechnet sich der Gehalt der in der Lösung sich befindenden Laevulose zu

$$\frac{0{,}523 \cdot 100}{0{,}679} = 75\%$$

Bei anderen Versuchen berechnet er einen Gehalt von 84,47% und er sagt: „Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Inversion

des Sinistrins 5 Teile Laevulose und 1 Teil von dem anderen Zucker gebildet werden.

Versuche die andere Zuckerart zu ermitteln haben vollständig fehlgeschlagen."

Weitere Arbeiten über Sinistrin liegen dann von Riche et Rémont[1] vor, die das Sinistrin allerdings Scillin nennen, nach der Pflanze, aus welcher es gewonnen wurde.

Das Sinistrin wird durch die Alkoholfällung des wässrigen Auszuges im Filtrat mittelst Bariumfällung erhalten. Für die Bariumverbindung stellen sie folgende Formel auf:

$$(C_6\ H_{10}\ O_5)_2\ BaO$$

Als Löslichkeitskonstante geben Riche und Rémont an:
100 gr Alkohol lösen bei einer Konzentration von 95% fast nichts;
bei einer Konzentration von 85% kalt 0,35 gr Scillin;
85% heiss 0,47 gr Scillin.

Getrocknet werden die Präparate in einem an das Vacuum angeschlossenen Rundkolben im Kochsalzbad.

Der Alkoholgehalt des Sinistrins wurde bei der nachfolgenden Bestimmung der spezifischen Drehung nicht berücksichtigt.

Als Drehungswerte erhalten sie

$$\alpha D = -44{,}42^0;\ -45{,}04^0;\ \text{und}\ -44{,}75^0$$

Bei der Hydrolyse finden sie nur Laevulose und übersehen den inaktiven Anteil.

Eine andere ausführlichere Arbeit, wohl auf Grund der Publikation von Riche & Rémont liegt von Heinrich Keller[2 u. 3] vor. Auch dieser Autor geht im Gegensatz zu Schmiedeberg von einem Präparat aus, welches er durch Ausfällen des Schleimes aus dem wässrigen Auszug mit Alkohol erhielt. Er fällt also den Schleim nicht mit Bleiessig. Ferner verwendet er zur Fällung des Sinistrins nicht Kalkmilch, sondern ebenfalls Bariumhydroxyd. Zerlegt wurde die Verbindung mit Kohlensäure. Seine Präparate trocknete er in einem eigens für diesen Zweck konstruirten Vacuum-Dampftrockenschrank. Seine Produkte reinigte er durch

---

[1]) Riche & Rémont Journal de Pharm. 1880, 291 Annal. chim. (3) 18, 60 und (5) 2, 291.

[2]) Heinrich Keller. Ueber die Kohlenhydrate der Monocotyledonen. Dissertation Münster 1894.

[3]) Vergleiche auch: Weyher v. Reidemeister: Beiträge zur Kenntnis des Levulins, Triticins u. Sinistrins. Diss. Dorpat 1880.

mehrmaliges Umfällen mit Barytwasser. Zuletzt erhielt er 3 Fraktionen. Die erste Fraktion, welche durch Zufügen einer, zur Fällung ungenügenden Menge Barytwasser erhalten wurde, schied sich als Brei am Boden ab. Die zweite verhielt sich ebenso und die dritte wurde durch das in Lösung gebliebene Ba-Sinistrin repräsentiert. Von diesen 3 Fraktionen wurde die erste wieder mit Bariumhydroxyd in 3 Anteile zerlegt, genau so, wie das vorher gemacht wurde. Diese 3 Fraktionen zeigten, nachdem das Sinistrin natürlich frei gemacht wurde, eine spezifische Drehung von verschiedener Stärke und zwar

I a_1 knetbare Masse $\alpha_D = -48^0$
I a_2 feines Pulver $\alpha_D = -43^0$
I a_3 Filtrat i. Alk. $\alpha_D = -42^0$

Alle drei Werte liegen über dem von Schmiedeberg gefundenen.

Keller gibt auf Grund seiner Versuche an, dass das Sinistrin mit dem Irisin und Triticin wahrscheinlich identisch sei, das ein sicherer Beweis dafür jedoch wohl nur schwer und auf Umwegen zu erbringen sei.

„Ueber die Konstitution des Sinistrins" berichten H. H. Schlubach und W. Flörsheim[1]. Auch diese beiden Autoren unterscheiden verschiedene Fraktionen, und zwar ein Sinistrin A, welches bei einer Alkoholkonzentration von 85% gefällt wurde und einem Sinistrin B, welches bei einer Alkoholkonzentration von etwa 70% erhalten wurde.

Sinistrin A besitzt eine spezifische Drehung von

$$[\alpha]_D^{20} = -25{,}3^0$$

und wird als Di-h-Fructoseanhydrid erklärt.

Sinistrin B dreht

$$[\alpha]_D^{20} = -30{,}6^0$$

und wird als Tetra-h-Fructoseanhydrid angesehen.

Schlubach trocknete seine Präparate über Phosphorpentoxyd im Hochvacuum.

Auch diese Werte stimmen mit den von Schmiedeberg gefundenen nicht überein.

Die folgende Arbeit von Richard F. Jackson und Sylvia M. Goergen: „Ueber ein kristallinisches Difructoseanhydrid aus hydro-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 62, 1191 (1929).

lysiertem Inulin“[1] führe ich hier deshalb an, weil einerseits wie Keller (siehe pag. 40) sagt, die Wahrscheinlichkeit sehr gross ist, dass Inulin und Sinistrin identisch sind und andererseits weil darin der Versuch unternommen wurde den optisch inaktiven Bestandteil des Hydrolyseproduktes dieses Kohlehydrates aufzuklären. Einen Versuch, den ich, wie ich später zeigen werde, auch unternommen habe, leider mit negativem Resultate.

„Sorgfältig gereinigtes Inulin, aus Dahliensaft isoliert, wurde mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher und höherer Temperatur hydrolysiert. Das Produkt war immer dasselbe. Es entstanden immer Lösungen, welche auf 100% Trockensubstanz im Mittel nur 91,8% Fructose und 94,8% reduzierenden Zucker enthielten. Die Differenz von 3% ist wahrscheinlich eine Aldose. Es blieb ein nichtreduzierender und nichtvergährbarer Rest von 5,2%. Nach Entfernung der reduzierenden Zucker zeigte die Lösung eine spezifische Drehung von + 55° und gab einen Molekulargewichtswert, welcher auf ein Disaccharid schliessen liess. Dieses erwies sich als sehr schwer hydrolysierbar, wobei die Lösung starke Linksdrehung annahm und gab als einziges Hydrolyseprodukt Fructose.“ Bei Acetylierung zeigte es sich, dass 2 oder mehrere Isomere vorhanden waren. Das neue Disaccharid ist gegen verdünnte Schwefelsäure ca. 25 Mal stabiler als der übrige Teil des Inulinmols und ca. 325 Mal stabiler als Rohrzucker. Ueber seinen Ursprung kann noch nichts gesagt werden. Es ist wahrscheinlich kein integrierender Bestandteil des Inulinmols. Fructose wird unter den eingehaltenen Hydrolysebedingungen nicht kondensiert.

Diese Tatsachen stehen aber in einem Widerspruch zu den Schmiedeberg'schen Aussagen, dessen Zuckeranteil vergoren wird und optisch inaktiv ist, was hier beides nicht zutrifft. Jedoch ist nochmals hervorzuheben, dass es sich hier nicht um Sinistrin, sondern um Inulin handelte. Der Vollständigkeit halber musste jedoch dieser Arbeit Erwähnung getan werden.

Soweit das Wesentliche der früheren Untersuchungen von Sinistrin. Meine Arbeit beschränkte sich darauf vorerst nochmals die spezifische Drehung zu bestimmen, sodann nachzuprüfen, ob Sinistrin tatsächlich bei höherer Temperatur noch Alkohol

[1]) Chem. Zentralbl. 1929, Bd. II, No. 13, pag. 1653.

verliert. Weiter wurde ein Versuch unternommen den bisher als inaktiv bezeichneten Anteil des hydrolysierten Sinistrins anzureichern und festzustellen, ob es sich dabei nicht um die rechtsdrehende Glukose handelt.

Ferner wurden Aufspaltungsversuche mit Enzymen angestellt, und das Verhalten des Sinistrins gegen verschiedene Reagenzien geprüft.

Zu diesem Zwecke wurde nochmals Sinistrin aus der weissen officinellen Scilla hergestellt. Das Calciumsalz wurde mit Oxalsäure zerlegt, wobei am Schlusse noch etwas Calciumcarbonat zugefügt wurde, um jeglichen Ueberschuss an Säure zu vermeiden. Davon wurde abfiltriert und die nun klare, hellgelb gefärbte Lösung auf dem Dampfbade bis fast zur Sirupkonsistenz eingeengt. Diese Sinistrinlösung wurde nun in Alkohol gegossen, wobei sich das Sinistrin trotz kräftigem Rühren am Boden des Gefässes als Sirup abschied. Der Alkohol wurde abgegossen und beiseite gestellt. Der rohe Sirup wurde wieder in möglichst wenig Wasser gelöst und nochmals in Alkohol gegossen.

Dieser Vorgang wurde mehrere Male wiederholt jedoch ohne dass sich das Sinistrin flockig abgeschieden hätte. Nun wurde der immer noch gelb gefärbte Sirup mit so viel Alkohol versetzt, dass gerade noch keine Trübung eintrat und dann dem Gemisch Kohle zugesetzt und das ganze etwa fünf Wochen in der Kälte unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen.

Durch diese Behandlung wurde eine starke Aufhellung der Farbe erreicht. Nach der Filtration erwies sich die Lösung als immer noch calciumhaltig. Deshalb wurde so viel von einer weingeistigen Oxalsäurelösung zugefügt, dass das Gemisch gerade deutlich sauer reagierte.

Nachdem vom entstandenen Niederschlag abfiltriert worden war, wurde das Filtrat in kleinen Portionen in eine Mischung von Azeton und absolutem Alkohol gegossen. Nun fällt das Produkt schön flockig aus. Da es sich gut absetzt, wird es durch Dekantieren mit dem Alkohol-Azetongemisch von der Oxalsäure befreit. Nun wurden die Flocken auf einem gehärteten Filter gesammelt und hier mehrmals mit getrocknetem Aether übergossen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen dieses Auswaschen auf der Saugflasche vorzunehmen, um ein möglichst rasches Arbeiten zu erzielen.

Bringt man nun das Sinistrin nach kurzem Abpressen rasch in einen Schwefelsäureexiccator so erhält man leicht ein schneeweisses, gut trocknendes Produkt.

Bemerkenswert ist, dass es von grosser Wichtigkeit ist das Calcium peinlich genau zu eliminieren. Tut man das nicht, so resultiert ein hygroskopisches Präparat, welches sogar im Schwefelsäureexiccator noch zerfliesst. Auch hat es sich als empfehlenswert erwiesen das schon trockene Pulver wieder in möglichst wenig Wasser zu lösen und nochmals mit der Alkohol-Azetonmischung abzuscheiden. Wiederholt man nämlich das Lösen und Fällen nicht, so scheidet sich leicht in der wässrigen Lösung nachträglich noch etwas Calciumoxalat ab, welches im Sirup ursprünglich unsichtbar suspendiert geblieben ist.

Es ist also schwierig ein ganz calciumfreies Präparat zu erzielen, denn erst nach dem dritten Umfällen konnte auch mikrochemisch mit Jodsäure kein Calcium mehr nachgewiesen werden.

Das Präparat wurde im Vacuumexiccator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

I. Bestimmung der spezifischen Drehung von Präparaten, welche durch verschiedene Alkoholkonzentrationen abgeschieden wurden.

A. Die erste Ablesung betraf den Sinistrinanteil, welcher wie oben beschrieben durch konzentrierten Alkohol ausgefällt wurde.

Es gelangte eine Menge von 2,4256 gr zur Bestimmung, welche gelöst und in ein Pyknometer von 25 cm^3 gebracht wurde. Dieses wurde bei einer Temperatur von genau 15° C. bis zur Marke aufgefüllt. Sein genaues Volumen beträgt 24,9852 cm^3. Es resultierte eine Lösung, welche 9,705 gr Sinistrin in 100 enthielt.

Linksdrehung	2,59°
Länge der Röhre	1dm
Temperatur	20° C.
Konzentration	9,705

Die Rechnung ergibt

$$[\alpha]_D^{20^0} = \frac{100 \cdot 2{,}59}{1 \cdot 9{,}705} = \underline{-26{,}68^0}$$

B. Zur Bestimmung der spezifischen Drehung gelangte nun noch ein zweites Präparat und zwar wurde dasselbe ganz analog dem eben beschriebenen hergestellt, nur wurde zur Ausfällung des Sinistrins eine Alkoholkonzentration von nur 70% eingehalten.

Von diesem Produkt wurden 4,106 gr verwendet. Es resultierte eine Lösung von der Konzentration von 16,452 unter Zuhilfenahme einer 1 dm Röhre betrug der abgelesene Winkel 6,25°

Linksdrehung	6,25°
Länge der Röhre	1 dm
Temperatur	20° C.
Konzentration	16,452

Die Rechnung ergibt

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{100 \cdot 6{,}25}{1 \cdot 16{,}452} = \underline{-38{,}06^\circ}$$

Ich habe also, wie das schon Schlubach und Flörsheim taten, für Produkte, welche durch verschieden starken Alkohol abgeschieden wurden, auch verschiedene spezifische Drehungen gefunden. Meine Werte liegen jedoch etwas über den von jenen angegebenen. Bei einem Gemisch wie das Sinistrin wohl eines ist, wird es jedoch sehr schwer sein übereinstimmende Daten zu erhalten. Dies zeigen schon die vielen in der Literatur angegebenen Werte.

Der Alkoholgehalt des Sinistrinpulvers wurde hier nicht berücksichtigt. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes siehe nebenstehend.

II. Bestimmung der spezifischen Drehung von zwei verschiedenen Verdünnungen der zuletzt untersuchten Lösung B.

A. Es wurden 9,9228 gr Lösung zu 24,9825 cm^3 (Inhalt des Pyknometers) verdünnt. Das spezifische Gewicht der ursprünglichen Lösung wurde berechnet wie folgt:

Gewicht der Lösung 26,3592
Gewicht des Wassers 24,9852
} Spez. Gewicht = 1,0306

folglich entsprechen meine 9,9228 gr 10,226 cm^3.

Die Konzentration der Urlösung betrug 16,452.

Meine 10,226 cm³, nun 24,9852 cm³, enthalten also 1,6822 gr Sinistrin, entsprechend einer Konzentration von 6,7329. Der durch eine 1 dm Röhre abgelesene Winkel betrug 2,4°.

Linksdrehung	2,4°
Länge der Röhre	1 dm
Temperatur	20° C.
Konzentration	6,7329

Die Rechnung ergibt

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{100 \cdot 2{,}4}{1 \cdot 6{,}732} = -\underline{35{,}64^\circ}$$

B. Zur zweiten Verdünnung wurden 9,9832 gr auf 49,8688 cm³ verdünnt.

Die 9,9832 gr entsprechen 10,288 cm³, nun 49,8688 cm³. Bei Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes ergibt sich die Konzentration zu 3,39. Die Ablesung wurde durch eine 2 dm Röhre vorgenommen.

Linksdrehung	2,4°
Länge der Röhre	2 dm
Temperatur	20° C.
Konzentration	3,39

Die Rechnung ergibt

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot 2{,}4}{2 \cdot 3{,}39} = -\underline{35{,}39^\circ}$$

Die beiden Verdünnungen besitzen also praktisch dieselbe spezifische Drehung. Die geringe Differenz ist auf die beschränkte Empfindlichkeit des Polarisationsapparates zurückzuführen. Schon Schmiedeberg hat ja betont, dass die spezifische Drehung von der Konzentration der Lösung unabhängig sei.

Woher allerdings die Differenz gegenüber der ursprünglichen Lösung kommt, konnte leider nicht ermittelt werden. Aus Mangel an Substanz war es nicht möglich, den Versuch zu wiederholen.

Sämtliche Ablesungen wurden an einem Apparat der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, gemacht, welcher mir vom Eidg. Alkoholamt liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurde.

Alkoholgehalt des Sinistrinpulvers.

Der Alkoholgehalt wurde wie schon berichtet bei der Bestimmung der spezifischen Drehung nicht berücksichtigt. Dies

hätte nur geschehen können, wenn eine Menge des betr. Pulvers bei hoher Temperatur zur Gewichtskonstanz gebracht worden wäre, da der Gehalt an Alkohol oder Azeton sicher nach der Fällungsart oder der Zusammensetzung der Mischung ein anderer ist.

Ich habe versucht in den, zur Bestimmung der spezifischen Drehungen benützten wässrigen Lösungen, sowohl Alkohol als auch Azeton nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurden die Lösungen mit Wasser ad 100 cm^3 ergänzt und davon 25 cm^3 abdestilliert. Mit dem Destillat wurden folgende Proben auf Alkohol angestellt:

1. Die Jodoformreaktion;
2. wurde der Alkohol in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Azetaldehyd oxydiert und dieser nachgewiesen mit a) Nitroprussidnatrium und Phenylhydrazin und Natronlauge, sowie b) mit Nitroprussidnatrium und Dimethylamin.

Das Azeton wurde nachgewiesen:

1. mit der Jodoformprobe unter Zuhilfenahme von Ammoniak an Stelle von Natronlauge und
2. mit der Legal'schen Reaktion (Nitroprussidnatrium und Natronlauge und Essigsäure: gibt eine Rotfärbung.)

Alle Reaktionen verliefen positiv. Es handelt sich also wohl nicht um ein Alkoholat wie Schmiedeberg meint, sondern eher um rein mechanische Einschlüsse. Diese Ansicht wird noch gestützt durch den von mir gefundenen Wert der *Gewichtsabnahme beim Trocknen* bis zu 120° C.

1,0142 gr Sinistrin nahm beim Trocknen bis zur angegebenen Temperatur um 0,0346 gr ab, was einen Gewichtsverlust von nur 3,42 % bedeutet. Schmiedeberg fand eine Abnahme von 12,81 % und berechnete daraus die Formel seines oben zitierten Alkoholates (pag. 38). Die von ihm gefundene Zusammensetzung scheint also eine rein zufällige gewesen zu sein.

Eine Gelbfärbung und Aufblähung habe ich beim Trocknen meines Präparates auch bei hoher Temperatur nicht bemerkt, es scheint also, dass auch diese Erscheinung von der Art der Darstellung und den dazu verwendeten Lösungen abhängt. Vielleicht rührt sie auch von einer Verunreinigung her.

Untersuchung über den noch unaufgeklärten Teil des Hydrolyseproduktes von Sinistrin.

Wie ich schon auf Seite 38 und 39 berichtet habe entsteht bei der Hydrolyse des Sinistrins ein Gemisch von Zuckern. Der Hauptanteil besteht aus Fructose, der kleinere hingegen aus einem Zucker, der der Gärung ebenfalls unterworfen ist und Fehling'sche Lösung im selben Masse reduziert wie Laevulose das tut. Dieser Zucker soll nach Schmiedeberg optisch inaktiv sein. Die Versuche des erwähnten Autors diesen Zucker zu fassen verliefen ergebnislos. Alle andern, welche über Sinistrin gearbeitet haben, haben diesen Anteil unbeachtet gelassen. Einzig Rich. F. Jackson und Sylvia M. Goergen unternahmen den Versuch bei Inulin; ihre Ergebnisse und Schlüsse habe ich auf den Seiten 40 und 41 angeführt.

Ich versuchte nun erstens nochmals festzustellen, ob bei der Hydrolyse meines Sinistrins dieses Zucker ebenfalls entstehe und zweitens, nachzuweisen, ob es sich dabei um r-Glykose handle oder nicht. Denn es wäre ja denkbar, dass die für reine Fructose zu wenig starke Linksdrehung von einem rechtsdrehenden Zucker beeinflusst würde.

Den Beweis für die Anwesenheit eines zweiten Zuckers von den angegebenen Eigenschaften habe ich auf dieselbe Art geführt wie Schmiedeberg es tat. Das Sinistrin wurde hydrolysiert und die optische Drehung der entstandenen Lösung abgelesen. Hernach wurde Fehling'sche Lösung reduziert. Das abgeschiedene Kupferoxydul auf Laevulose umgerechnet und von der berechneten Fructosemenge die Linksdrehung bestimmt, welche abgelesen werden müsste, wenn diese Zuckermenge in einer Lösung von der selben Konzentration und Temperatur, welche die ursprüngliche hydrolysierte Sinistrinlösung hatte, der Polarisation unterworfen würde. Erhält man durch diese Berechnung denselben Wert wie er vorher empirisch festgestellt wurde, so würde das heissen, dass nur Fructose entstanden ist. Liegt aber der berechnete Wert über dem abgelesenen, so heisst das, dass Fructose nicht das einzige Hydrolyseprodukt des Sinistrin darstellt, sondern dass ein inaktiver, oder gar rechtsdrehender Zucker mitentstanden ist.

Es wurde eine gewisse Menge Sinistrin mit Schwefelsäure hydrolysiert und zwar so, dass die Lösung 1% Schwefelsäure

enthielt. Die Hydrolyse wurde auf dem Dampfbade am Rückflusskühler vorgenommen. Eine Probe wurde nach einer Viertelstunde, die zweite nach einer halben und die dritte nach einer Stunde entnommen. Es wurde ängstlich darauf geachtet, dass die Konzentration stets dieselbe blieb und keine Wasserverluste durch Verdampfen eintreten konnten.

Die Lösungen wurden polarisiert. Bei einer Temperatur von 25,2° C. wurden folgende Werte erhalten:

Lösung I $^1/_4$ Stunde = — 1,13°
Lösung II $^1/_2$ Stunde = — 1,14°
Lösung III 1 Stunde = — 1,14°

Diese Zahlen stellen Mittelwerte aus je 10 Ablesungen dar.

Mit 20 cm³ dieser Lösungen wurden nun je zwei Zuckerbestimmungen nach Allhin ausgeführt. Die gut übereinstimmenden Werte ergaben folgende Zahlen an Kupferoxyd:

I 0, 3320 gr CuO		I 0, 2660 Cu
II 0, 3350 gr CuO	entsprechend	II 0, 2676 Cu
III 0, 3360 gr CuO		III 0, 2744 Cu

Nach der Tabelle von Hoenig & Jesser[1] wurden für die berechneten Kupfermengen folgende Werte an Laevulose gefunden:

I 150, 13 mgr
II 154, 10 mgr
III 155, 12 mgr

Für diese Fructosemengen berechnet sich nun die Drehung nach der Formel von Jungfleisch & Grimbert[2]

$$[\alpha] = [101{,}38 - 0{,}56 \cdot t + 0{,}108 \cdot p]$$

$$\alpha \frac{[\alpha] \cdot 1 \cdot c}{100}$$

Da die gefundenen, respektive berechneten Laevulosemengen sich auf eine Lösung in 20 cm³ beziehen, berechnen sich die Konzentrationen wie folgt:

C I = 0,75
C II = 0,77
C III = 0,77

---

[1]) Monatshefte f. Chemie Bd. 9 (1888) pag. 574.
[2]) von Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904.

Die Länge der Polarisationsröhre betrug 2 dm. Folglich berechnen sich die Drehungen auf reine Fructose bezogen zu:
$\alpha_I = -1{,}30^0$ $\alpha_{II} = -1{,}34^0$ $\alpha_{III} = -1{,}34^0$

Man sieht also, dass die empirisch gefundenen Werte geringer sind als die berechneten. Es ist deshalb sicher, dass das Sinistrin bei der Hydrolyse nicht nur Fructose liefert.

Nun wurde versucht in der Hydrolyseflüssigkeit Glukose nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurden 34,0 gr Sinistrin, welches durch 85%igen Alkohol gefällt worden war, auf dem Dampfbade am Rückflusskühler hydrolysiert. Die Mischung setzte sich wie folgt zusammen:

Sinistrin 34 gr Schwefelsäure 6 gr Wasser 300 gr

Die Dauer des Erhitzens betrug 35 Minuten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert. Hernach wurde vom Niederschlag abgenutscht. Um nun die Fructose nach Möglichkeit abzutrennen und den andern Zucker dadurch anzureichern, wurde die Lösung mit 22,4 gr frisch bereitetem Calciumhydroxyd versetzt. Die Lösung wurde dadurch sofort zu einem dicken Brei, der sich allerdings bis zum Morgen wieder trennte. Die lösliche Kalk-Glykoseverbindung konnte nun durch Abnutschen leicht von der festen Kalk-Fructoseverbindung getrennt werden.

Durch mehrstündiges Einleiten von Kohlensäure wurde das Calcium als Carbonat abgeschieden. Anderntags wurde filtriert und das Filtrat zum Sirup eingedampft.

Hernach wurde nach folgender Angabe von Oskar Adler: „Ueber Verbindungen des Benzidins mit Zuckern nebst einem Anreicherungsverfahren für Fructose“[1] weitergearbeitet.

3,6 gr Glykose und 1,8 gr Benzidin werden in 200 cm^3 96%igem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade unter Rückfluss durch 3 Stunden erhitzt. Sodann ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rest, gut bedeckt, über Nacht der Kristallisation überlassen. Das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt und mit 96%igem Alkohol nachgewaschen. Zur Reinigung wird die Substanz aus 96%igem Alkohol mehrmals umkristallisiert und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet. Weisse, mikroskopisch kleine Nadeln.

[1]) Berichte d. deutschen Chem. Ges. 42 (1909) pag. 1742.

An Stelle von 96%igem Alkohol wurde absoluter Alkohol verwendet, in dem das Benzidin vorher aufgelöst worden war. Mit dem Glykosesirup zusammengebracht, resultierte dann eine Mischung, welche obigen Anforderungen genau entsprach. Es bildeten sich jedoch keine Kristalle. Also darf wohl auf Abwesenheit von Glukose im Hydrolyseprodukt von Sinistrin geschlossen werden.

Enzymversuche mit Sinistrin.

Schon Schmiedeberg hatte versucht das Sinistrin durch Speichel- und Malzferment aufzuspalten, jedoch keines wirkte saccharifizierend. Versuche mit

1. Invertin,
2. Enzym aus folium uvae ursi,
3. Enzym aus Blättern von Dimorphotheka Eklonis,
4. Enzym aus Samen von Phaseolus lunatus,
5. Rhamnodiastase,
6. Emulsin,

führten zu keinem positiven Ergebnis.

Fällungsversuche des Sinistrins.

Im weiteren wurde dann noch das Verhalten des Sinistrins gegen folgende Reagenzien untersucht:

1. Tanninlösung, 1%ig;
2. Wässriger Rhatanhiaauszug, 20%ig;
3. Wässriger Tormentillwurzelauszug, 20%ig;
4. Brom-Bromwasserstoff;
5. Silico-Wolframsäure;
6. Uranylazetat.

Alle Versuche wurden auf dem Objektträger ausgeführt. Keines der angeführten Reagenzien rief in dem Sinistrinsirup sichtbare Veränderungen hervor.

Kapitel IV.

Schleim.

Es ist eine immer wiederkehrende Behauptung, dass in den Zwiebeln der off. Scilla reichlich Mengen eines Schleimes vorkommen, der allerdings bis heute meines Wissens noch nicht chemisch untersucht wurde.

In der Literatur finden sich darüber nur sehr spärliche Angaben. Im Tschirch'schen Handbuche heisst es: „Daneben finden sich hochmolekulare Kohlehydrate. Besonders die frische Zwiebel enthält reichlich (bis 30 % des Trockengewichtes, Riche & Rémont) einen „Schleim" in dem Sinistrin prävaliert. Der Schleim ist ein echter Schleim (Tschirch). Er gibt mit Salpetersäure Oxalsäure."[1]

Weitere Angaben verdanken wir C. Hartwich[2] aus dem Jahre 1889. Er sagt, dass der Schleim in zwei Formen vorkomme. Erstens als grosser Tropfen, die Zellen des Parenchyms ganz oder fast ganz ausfüllend, zweitens als Umhüllung der Raphiden. Es sei keine Schichtung des Schleims zu konstatieren. Derselbe färbe sich nach Meyer[3] mit Kupfersulfat und Aetzkali blau. Die Entstehung des Schleimes sei zu beobachten durch die Färbung mit Korallinsoda.[4] Dass der Schleim inhomogen sei, sei ersichtlich, wenn man Schnitte in Jodtinktur oder Jodglycerin lege. Der Schleim sei dann gegen die Innenwand des Raphidenschleimsackes deutlich schaumig. Dieser Schleim der Raphidenzellen sei

---

[1]) A. Tschirch, Handbuch Bd. II 1579.
[2]) Arch. d. Pharmacie Bd. 227 (Heft 13) pag. 577.
[3]) Arch. d. Pharmacie Bd. 24 (1886) pag. 327, 328.
[4]) Siehe Szyszylowicz: Bot. Centralbl. Bd. XII, pag. 138.

nicht identisch mit demjenigen des Plasmas. Dies schliesst er aus dem verschiedenen Ausfall bei Färbungen.

Reagenzien	Hansteins Anilin Gemisch	Rosolsäure + $Na_2 CO_3$	$CuSO_4$ + KOH	J + $H_2 SO_4$	J + KJ	Kongorot wässrig
Raphidenschleim	rötlich	orangerot in kaltem Alkohol entfärbt	blau	rötlich	dunkelgelb bis braun	orange
Parenchymschleim	violett	karminrot in kaltem Alkohol entfärbt	heller mehr grünlich	rötlich	heller gelb	orange

Wegen der Färbung mit Rosolsäure nach Szyszylowicz reiht er den Schleim den Celluloseschleimen ein.

Flückiger[1] fand, dass sich im Schleimklumpen nach Behandlung mit Alkohol dunkle, das Licht doppelt brechende Körnchen, die in Wasser unlöslich sind, finden. Dieselben färben sich mit Jod braun.

Ich habe nun versucht diesen Schleim zu analysieren. Dabei bin ich von der Tatsache ausgegangen, dass dieser Schleim durch Bleiessig ausgefällt wird, wobei das Sinistrin in Lösung bleibt. Ich möchte also betonen, dass es sich bei meiner Arbeit um den Anteil handelt, der durch Zusatz von Bleiessig aus dem wässrigen Auszug der Zwiebel abgeschieden wird.

Im Verlaufe der Arbeit habe ich die Schleime von Urginia Burkeana und Urginia Maritima untersucht. Dabei ist mir der grosse Unterschied in der Menge des Vorkommens in diesen beiden Pflanzen aufgefallen, und zwar steht die Schleimmenge

[1]) Flückiger: Pharmacognosie, II. Aufl., pag. 584, 585.

in reziprokem Verhältnis zur Menge an Sinistrin. Urginia Burkeana enthält ungeheure Mengen Schleim und nur sehr wenig Sinistrin; Scilla maritima dagegen sehr viel Sinistrin und nur relativ wenig Schleim. Ob dieses sehr ausgeprägte Verhältnis in den Arten selbst begründet ist, oder ob es mit dem Standort der Pflanzen im Zusammenhange steht, wäre noch zu untersuchen.

A. Der Schleim von Urginia Burkeana.

Obgleich ich, wie im Kapitel über Sinistrin beschrieben, einen Rohschleim durch Ausfällen mit Alkohol dargestellt hatte, entschloss ich mich aus technischen Gründen meinen Schleim direkt als Bleisalz aus dem wässrigen Auszug der Droge zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde, wie bei Sinistrin ausführlicher beschrieben wurde, die erst mit Petrolaether, Chloroform und Alkohol ausgezogene Droge mit Wasser verrührt, der Schleim mit einigen Tropfen Natronlauge peptisiert, darauf abgenutscht und das Filtrat mit Essigsäure wieder in den Gelzustand zurückgeführt.

Der Schleim wird nun mit Bleiessig gefällt. Die Bleiverbindung wird auf mehrere Filter gebracht und hier mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Kohlehydratreaktion ausgewaschen. Dann wird der Niederschlag in grosse Rundkolben gebracht und mit 10%iger Schwefelsäure am Rückflusskühler auf dem Dampfbade hydrolysiert.

Die Dauer des Erhitzens betrug je nach Grösse der Kolben 3—4 Tage, in einem Falle sogar eine ganze Woche. Das Blei setzt sich dann als Sulfat schön weiss am Boden der Kolben ab, während die überstehende Flüssigkeit rotgefärbt und klar wird. Darauf wird das Filtrat in der Kälte mit Bariumcarbonat neutralisiert. Bei diesem Vorgang hat sich die Eigentümlichkeit gezeigt, dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit immer wieder saure Reaktion zeigte. Es scheint, das sich ein saures Salz gebildet hat. Eine vollständige Neutralisation mit Baryumcarbonat war nie zu erreichen, auch bei leichtem Erwärmen war kein besserer Erfolg zu erzielen.

Nun wurde die ganze Masse auf dem Dampfbade zur Trockene gebracht und das Produkt fein zerrieben.

Dieser Weg wurde nach dem Gang von Van der Haar[1] beschritten. Nach dem selben Autor wurde die Verarbeitung weiter fortgesetzt.

Die erhaltene Masse wurde einige Male mit 90%igem Alkohol ausgekocht und jedes Mal scharf abgesaugt. Es empfahl sich, die Masse nach jedem Absaugen sorgfältig mit dem neuen Alkohol anzureiben, da leicht Knollen gebildet wurden, die sich sonst der Extraktion entzogen.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche alle Zucker und nur sehr wenig Baryumsalz der Säuren enthält, wurde im Vacuum zur Sirupdicke eingedampft. Die Baryumcarbonatmasse, welche die Säuren als Baryumsalze enthält, wurde aufbewahrt.

I. Untersuchung des Zuckersirups.

Der Zuckersirup wurde nun wieder mit 95%igem Alkohol gekocht, um Baryumsalz und andere Beimengungen zu entfernen, darauf filtriert und versucht, durch Kochen mit reiner Tierkohle die rote Farbe wegzubringen. Eine richtige Aufhellung wurde nicht erreicht. Nach nochmaligem Konzentrieren im Vacuum resultierte ein Sirup, der nun die Farbe von dunklem Bienenhonig besass. Er wurde zum Teil in dünner Schicht ausgestrichen, zum andern Teil in einem Weithalsglas zur Kristallisation beiseite gestellt.

Jedoch auch nach sechswöchigem Stehen hatten sich nirgends Kristalle gebildet.

Der grosse Vorteil dieser Methode, d. h. der Behandlung mit Baryumcarbonat, besteht nach Van der Haar darin, dass Zucker und Säuren getrennt werden und viel weniger Zersetzungen und Verfärbungen auftreten.

Dies trifft allerdings nicht zu; auch der Sirup enthält Baryum.

A. Vorproben.

Mit dem Zuckersirup wurden vorerst einige Vorproben angestellt und zwar:

1. Gärversuche.

Es wurden vier verschiedene Gärversuche angestellt:

a) Ein Versuch mit meinem Zuckersirup;

[1]) Dr. A. W. van der Haar, Anleitg. zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glykosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren. Verlag Gebr. Borntträger, Berlin 1920.

b) Ein Versuch mit Rohrzucker;

c) Ein Versuch ohne Zuckerzusatz zur Prüfung auf Selbstgärung der Hefe;

d) Ein Versuch mit Rohrzucker unter Zusatz von etwas Baryumchlorid.

Der letzte Versuch erschien notwendig, weil mein Sirup trotz der Vorbehandlung mit starkem Alkohol immer noch baryumhaltig war.

Mein Zucker wurde bei einer Temperatur von 30° C. auch nach 24 Stunden absolut nicht vergoren. Beim Kontrollversuch mit Baryumchlorid trat die Gärung in normaler Weise ein.

2. Bestimmung der Drehung.

Eine Probe wies bei einer Temperatur von 22° C. eine Rechtsdrehung von 8° 0' 55" auf.

3. Schleimsäurereaktion (auf Galaktose oder den Galakturonsäurerest).

Die Reaktion wurde nach der Angabe von Tollens[1] zuerst mit 2 gr Sirup und dann mit 5 gr Sirup vorgenommen. Während die erste Reaktion negativ verlief, ergab die zweite Schleimsäure welche durch ihren Schmelzpunkt (gefunden 225°) und die Pyrrolreaktion identifiziert wurde.

4. Die Resorcin-Salzsäure-Probe (auf Fruktose).

Da die Substanz beim Erwärmen mit Salzsäure sofort dunkel wurde, war das Ergebnis zweifelhaft. Es liess sich mit Amylalkohol jedoch ein roter Farbstoff ausschütteln, so dass das Resultat doch als wahrscheinlich positiv betrachtet werden darf.

5. Destillation mit 12%iger Salzsäure (auf *Pentosen* und Methylpentosen, welche dabei Furfurol, resp. Methylfurfurol liefern).

Das Destillat ergab:

a) Mit Anilin und Eisessig zu gleichen Teilen eine intensive rote Färbung.[2] Die Reaktion fiel also für Pentosen resp. Furfurol positiv aus.

b) Das Destillat wurde mit 25%iger Salzsäure zu gleichen Teilen versetzt und einige Kriställchen Resorcin zugesetzt. Die Lösung wird nur ganz langsam gefärbt. (Während zwei Stunden zunehmend.) Sie wird dabei trübe. Mit Spiritus

[1]) Annalen der Chemie 232, 186 (1886).

[2]) Jorissen, Ber. d. deutschen Chem. Ges. 13, 2439 (1880).

erfolgt eine Aufhellung. Im Spektralapparat tritt kein sich verbreiterndes Band auf, sondern nur eine schwache Verdunklung von rot und gelb.[1]

Da somit die Spektralreaktion auf Pentosen im Gegensatz zu der Eisessig-Anilin-Reaktion negativ ausfiel, wurde die Furfuroldestillation mit 3 gr Zucker wiederholt. Jedoch fällt auch diese Reaktion negativ aus.

6. Reaktion von Allen und Tollens[2] (auf Pentosen).

Fünf Tropfen meines Zuckersirups wurden mit Wasser ad 5 cm^3 verdünnt und dazu 5 cm^3 38%ige Salzsäure gegeben und Orzin zugefügt. Das Gemisch wird erhitzt. Die Lösung wurde nicht grünblau und der mit Amylenhydrat ausgeschüttelte Farbstoff ergab keine Bande zwischen C und D. Auch diese Reaktion auf Pentosen fiel negativ aus.

7. Eine Probe meines Sirups wurde mit 25%iger Salzsäure und reinem Azeton im Wasserbade erwärmt. Dabei trat keine Färbung auf. (*Methylpentosen* zeigen eine himbeerrote Färbung.)
8. Diese Reaktion wurde nochmals wiederholt, nur wurde an Stelle des Sirups das Destillat der Salzsäuredestillation verwendet. Die Mischung wird schon in der Kälte himbeerrot, dann im siedenden Wasserbade grün und wieder rotbraun und trübe. Im Spektrum finden sich keine Absorptionsbande im Gelb, wie das für Methylfurfurol charakteristisch ist. Eine zweite Bestimmung verlief auch negativ.
9. Reaktion nach Widtsoe und Tollens.[3]

Ein anderer Teil des Salzsäuredestillationsdestillates wurde mit einem gleichen Volumen 38%iger Salzsäure zusammen erwärmt. Es trat kein Absorptionsband zwischen Grün und Blau auf. Bei einem zweiten Versuch wurde Blau allerdings etwas verdunkelt, jedoch erschien auch hier kein typisches Band.

Durch diese Reaktionen ist die Abwesenheit von Pentosen wahrscheinlich, diejenige von Methylpentosen jedoch sicher. Damit fällt die Möglichkeit der Anwesenheit von Rhamnose dahin.

---

[1]) Vergl. Rosenthaler, L. Grundzüge der chem. Pflanzenuntersuchung. III. Auflage. Verlag von Jul. Springer, Berlin 1928, sowie Rosenthaler L. Zeitschrift f. analyt. Chemie, 48, 169 (1909).

[2]) Annalen d. Chemie, 254, 239 (1889).

[3]) Bericht d. deutschen Chem. Ges. 33, 146 (1900).

10. Fehling'sche Lösung wird von dem Zuckersirup reduziert.
11. Der Zuckersirup gibt die Reaktionen auf Stickstoff.

B. Hauptuntersuchung.

12. Prüfung auf Xylose nach Betrand in der Abänderung von Widtsoe und Tollens[1].

0,2 gr Sirup werden in einem Becherglas in 1 cm^3 Wasser gelöst, mit 500 mgr Cadmiumcarbonat gemischt und mit 8 Tropfen Brom schwach erwärmt. Nach 12 Stunden Stehens wurde fast bis zur Trockene verdampft, der Rückstand in 4 cm^3 Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf etwa 1 cm^3 eingedampft und mit 1 cm^3 absolutem Alkohol gemischt. Nach einiger Zeit wurde mikroskopiert. Es hatten sich keine wetzstein- oder bootförmigen Kristalle von xylonsaurem-Cadmium-Brom-Cadmium gebildet. Da auch keine anderen Kristalle vorhanden waren konnte die Reaktion als in negativem Sinne erledigt betrachtet werden.

Zur Sicherheit wurde die Reaktion nochmals mit 5 gr Sirup, 6 gr Cadmiumcarbonat und 3 gr Brom wiederholt. Das Produkt blieb das gleiche. Also ist Xylose in dem Sirup nicht vorhanden.

13. Durch den positiven Ausfall der Schleimsäurereaktion aufmerksam gemacht, versuchte ich die *Galaktose* noch auf anderem Wege zu identifizieren. Ich benutzte dazu das von Van der Haar empfohlene ortho-tolyl-Hydrazin[2]. Dieses von Kahlbaum bezogene Reagens wurde wie empfohlen vorerst aus heissem Wasser umkristallisiert. Dann wurden 10 gr Sirup und 1,3 gr o-Tolylhydrazin in 26 gr absolutem Alkohol gelöst und $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Es bildeten sich nach dem Erkalten auch nach 24 Stunden keine Kriställchen.

Zur Sicherheit wurde um das Reagens zu prüfen, noch ein Kontrollversuch mit Galaktose angestellt. Derselbe verlief, wie zu erwarten, positiv.

---

[1]) J. A. Widtsoe und B. Tollens, „Ueber Arabinose, Xylose und Fukose aus Traganth. Ber. 33, 132—143, 1900 u. Diss. Widtsoe, Göttingen 1899.

[2]) A. W. van der Haar, o-Tolylhydrazine, un nouveau réactif caractéristique et sensible pour le d-Galactose. Rec. 37, 108-110 (1917); 37, 251-253.

14. Da obige Reaktion auf Galaktose negativ blieb, versuchte ich die eventuell vorhandene *Galakturonsäure* mit Hypobromit zu Schleimsäure zu oxydieren. Zu diesem Zwecke wurde 1 gr Sirup in 10 gr Wasser gelöst und unter Kühlung eine Mischung von 5 gr Brom in so viel 33%iger Kalilauge, dass die Reaktion stark alkalisch war, zugefügt. Nach 24-stündiger Aufbewahrung im Dunkeln wurde mit Essigsäure angesäuert und die Lösung auf dem Dampfbade konzentriert. Es schied sich ein Niederschlag ab. Davon wurde abfiltriert und das Filtrat noch etwas weiter eingedampft. Hernach wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Er löste sich jedoch auf Zusatz von etwas Wasser sofort auf.

Ein zweiter Versuch mit Hypojodid und 5,0 gr Sirup führte ebenfalls zu keinem Resultate.

15. *l-Arabinose Reaktionen.*

a) Als erstes Reagens wurde α-Benzylphenylhydrazin versucht. 1,0 gr Sirup wurde in 4 cm³ 75%igem Alkohol gelöst und mit 700 mgr von obigem Hydrazin in 2 cm³ 75%igem Alkohol gelöst, zusammen gebracht und nun schwach erwärmt. Es bildeten sich keine Kristalle.

b) Als zweites Reagens versuchte ich das, mir von Herrn Prof. Dr. Tambor gütigst zur Verfügung gestellte, β-Naphtylhydrazin. Nach der Angabe von Hilger & Rothenfusser[1] wurde folgendermassen vorgegangen: 2 gr Sirup in 1 cm³ heissem Weingeist gelöst, wurden noch heiss mit einer heissen Lösung eines Gramms des, vorher mit Wasser ausgekochten, Hydrazins in 40 cm³ 96%igem Alkohol behandelt. Kristalle bildeten sich keine.

c) Zum Schlusse versuchte ich noch eine Hydrazonbildung mit asymetrischen Methylphenylhydrazin zu erreichen.

1 gr Sirup wurde in 6 cm³ Wasser gelöst. Dazu wurde 0,8 gr Methylphenylhydrazin und 92%iger Alkohol bis zur vollständigen Klärung gegeben.

Am andern Morgen war eine zum Teil amorphe, zum Teil in Nadeln kristallisierte Masse ausgefallen. Der Nieder-

[1]) A. Hilger & S. Rothenfusser, Ueber die Bedeutung der β-Naphtylhydrazone der Zuckerarten für deren Erkennung und Trennung. Ber. 35, 1841—1845 (1902).

schlag wurde auf einem Filter gesammelt und aus heissem Wasser umkristallisiert. Es fallen Kristalle in feinen Nadelbüscheln aus. Diese wurden gesammelt und aus Alkohol von 30% umkristallisiert. Es fallen breite Nadeln und Prismen. Beide farblos. Sie geben sehr stark die allgemeine Kohlenhydratreaktion mit α-Naphtol und Schwefelsäure. Die Kristalle wurden auf einem Saugfilter gesammelt, mit 30%igem Alkohol nachgewaschen und in den Exsiccator gebracht.

Da auf diese Weise ein schönes Hydrazon erhalten wurde, behandelte ich den ganzen Sirup auf dieselbe Art.

Nach Berechnung des Wassergehaltes (34,15%, Bestimmung siehe unten) wurden 60 gr Sirup mit 32 gr Hydrazin, welches zuvor in etwas Spiritus gelöst worden war, versetzt und weiter Alkohol zugegeben bis eine klare Lösung entstand. Nach der Ausscheidung wurde filtriert und das Filtrat noch etwas konzentriert. Dabei schieden sich keine neuen Kristalle aus. Die gebildete Verbindung wurde einmal aus Wasser und dann unter Zusatz von Kohle aus 30%igem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Trotz sorgfältiger Arbeit ging dabei eine grosse Menge verloren. Der Schmelzpunkt lag bei 185° C. Der Schmelzpunkt der l-Arabinoseverbindungen würde jedoch bei 164° C. liegen. Vergleiche, mit den schon gefundenen Schmelzpunkten zeigten, dass es sich bei meinem Präparat nur um Galaktose handeln kann. Ofner[1] gibt einen Schmelzpunkt von 180—183° an. Müther[2] einen solchen von 190° C.

Dass das sonst für Galaktose spezifische o-Tolylhydrazin erfolglos angewendet wurde mag aus der speziellen Zusammensetzung des Sirups erklärt werden.

Der Zuckersirup wurde nun vom überschüssigen asymetrischen Methylphenylhydrazin durch Zusatz von frisch destilliertem Benzaldehyd und nachherigem Ausaethern gereinigt. Nun wurden mit dem Sirup kurz folgende Reaktionen angestellt:

1. mit Fehling'scher Lösung. Diese wird reduziert.
2. Pentosenreaktionen:

a) Eisessig-Anilinreaktion. Fällt positiv aus;

[1]) R. Ofner, Chem. Zentralbl. I 995 (1907).
[2]) Müther, Diss. pag. 46.

b) Salzsäure-Resorcinprobe. Fällt zweifelhaft aus;
c) Salzsäure-Phloroglucinprobe;
d) Salzsäure-Orzinprobe.

Bei den letzten Reaktionen werden nach der Absatzmethode im Spektrum keine Absorptionsbande beobachtet. Also fällt auch dies Mal nur die Salzsäure-Anilinreaktion unzweifelhaft positiv aus.

16. Es folgt die Behandlung von 5 gr Sirup mit p-Br-Phenylhydrazin. Dieses Reagens wird von van der Haar für alle Aldosen empfohlen. Ketosen reagieren damit nicht. In essigsaurer Lösung werden nur l-Arabinose, Fukose, r-Mannose und d-Galakturonsäure abgeschieden. Xylose, Rhamnose, Glukose und Fruktose bleiben in Lösung.

5 gr Sirup wurden in 50 Teilen Wasser gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 6 gr p-Br-Phenylhydrazin in 80 Teilen warmem Wasser und 20 Teilen 50%iger Essigsäure gegeben. Es musste dann zur Erzielung einer klaren Lösung etwas mehr Essigsäure zugesetzt werden. An Stelle von Kristallen wurde nur eine Schmiere erhalten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Trotz dem Erhalten dieser Schmiere wurde versucht mit der doppelten Menge Sirup, jedoch mit der gleichen Menge Hydrazin, ein Hydrazon darzustellen. Ich arbeitete nach der Vorschrift von Emil Fischer[1]. „6,0 gr p-Br-Phenylhydrazin werden in 80 Teilen warmem Wasser und 20 Teilen 50%iger Essigsäure gelöst und fügt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur (hier wurde filtriert) eine Lösung von Arabinose, in meinem Falle den Sirup, in 50 Teilen Wasser, hinzu."

Es entstund wieder eine Schmiere, die trotz vielen Versuchen nicht kristallisiert werden konnte. Deshalb wurde abfiltriert und das Filtrat wieder mit Benzaldehyd und Aether behandelt zwecks Wegnahme des unverbrauchten Hydrazins. Es zeigte sich jedoch, dass nach dem Ausaethern viel Zucker verloren gegangen war. Es schien als ob sich ein wasserlösliches Hydrazon gebildet hätte, das ausgeaethert werden konnte und dann mit dem Aether leider weggeworfen wurde.

[1]) Emil Fischer, Ueber einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe. Ber. d. deutschen Chem. Ges. 27, (1894) pag. 2490.

17. Der übrigbleibende Sirup wurde hierauf mit Phenylhydrazin zu einem Osazon verarbeitet. Auch hier entstand nur eine Schmiere. Mit 5 gr Sirup, der zu diesem Zwecke aufgehoben worden war, wurde der Versuch genau nach der Fischer'schen Angabe wiederholt. Das Verhältnis ergab sich wie folgt: 15,0 gr Phenylhydrazin, 22,5 gr Natr. azet., 140,0 gr Wasser und 5 gr Sirup in 5 gr Wasser.

Erhalten wurde wieder eine Schmiere. Ich glaubte jedoch dieselbe aus Azeton unter Wasserzusatz umkristallisieren zu können. Ich habe dann beim Studium der einschlägigen Literatur folgende Tabelle zusammen gestellt, welche zeigt, dass nur die Osazone der Pentosen in kaltem Azeton löslich sind.

	Löslichkeit der Phenylosazone in kaltem Azeton und Wasser	
	Wasser	*Azeton*
Arabinose . . .	—	gut
Xylose	—	gut
Rhamnose . . .	heiss, schwer	gut
Fukose	?	?
Rhodeose . . .	?	?
Glukose	fast unlöslich	—
Mannose . . .	—	—
Galaktose . . .	—	heiss
Fruktose . . .	—	—

Die erhaltene Schmiere wurde also mit kaltem Azeton behandelt. Sie löste sich glatt. Darauf wurde der Mischung Wasser zugesetzt. Es resultierten allerdings Kristalle, doch waren diese auch nach vielem Umkristallisieren auf die angegebene Weise stets mit anhaftender Schmiere verunreinigt, die sich stets neu bildete, so dass das Produkt zur Identifizierung keinen Wert besass.

Damit schloss ich die qualitativen Untersuchungen meines Zuckersirups ab. Ich führe nun noch die Resultate der, unter obigen Verhältnissen möglichen quantitativen Bestimmungen an.

C. Quantitative Bestimmungen.

1. Bestimmung des Wassergehaltes meines Sirups.

Es gelangten 0,5306 gr Zuckersirup zur Bestimmung. Die Abnahme des Gewichtes bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 100° C. betrug 0,1812 gr.

Folglich ergibt sich ein Gesamtwassergehalt von *34,15*%. Der Sirup enthält demnach 65,85% Zucker.

2. Bestimmung des Aschengehaltes.

Zur Bestimmung gelangte 1,1980 gr Sirup. Die gefundene Asche wog 0,0336 gr. Der Sirup enthält demnach *2,82*% Asche.

3. Schleimsäure und Galaktosebestimmung.

Es wurden zwei Schleimsäurebestimmungen angesetzt. Zur Ersten gelangten 5,4356 gr Sirup. Davon wurden 0,462 gr Schleimsäure erhalten. Da etwas zu stark ausgewaschen wurde verfolgte ich das Resultat nicht weiter.

Die zweite Bestimmung wurde mit 5,1104 gr Sirup vorgenommen. Es resultierte 0,485 gr gewichtskonstante Schleimsäure. Diese wurde auf Galaktose berechnet wie folgt:

Galaktose gibt quantitativ 75% Schleimsäure.
$^4/_3$ von 0,485 ist 0,6466 gr Galaktose.
Soviel ist in 5,1104 gr Sirup enthalten, was einem Gehalt an Galaktose von *12,65*% entspricht.

4. Pentosenbestimmung.

Die Bestimmung wurde nach der Krüger-Tollens-Kröber'schen Phloroglucinmethode[1] ausgeführt.

Auch hier wurden zwei Bestimmungen ausgeführt. Die erste mit 1,3806 gr Sirup und die zweite mit 0,8170 gr.

Für die Bestimmung werden 2—5 gr Substanz (oder entsprechend weniger, besonders wenn Fukose vorliegt) mit 100 cm³ 12%iger Salzsäure (spez. Gewicht 1,06) in einem 200—300 cm³

[1]) Siehe auch die Studie von H. D. Steenbergen in Ch. W. 15, 784—808 (1918) und Pharm. Wochenschrift 55, 782—808 (1918) und van der Haar, Nachweis zur Trennung etc. pag. 63.

fassenden Rundkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen ist und durch dessen eine Oeffnung ein Scheidetrichter, durch dessen andere das, mit einem Kautschukstopfen in den Liebig'schen Kühler reichende Destillationsrohr geht, in einem Bade von Rose's Metall erhitzt. Dieses Erhitzen habe ich des starken Schäumens wegen durch sorgfältiges Erhitzen mit freiem Feuer ersetzt. Es soll so destilliert werden, dass in 10 Min. 30 cm^3 überdestillieren. Auch diese Geschwindigkeit konnte bei mir aus dem oben erwähnten Grunde nicht erreicht werden. Sind 30 cm^3 übergegangen, so werden wiederum 30 cm^3 Salzsäure von 1,06 spez. Gewicht zugegeben und so fort bis kein Furfurol mehr überdestilliert. Prüfung mit frischem Anilinazetatpapier.

Darnach wird dem gesammelten Destillate so viel reines Phloroglucin in Salzsäure (spez. Gewicht 1,06) gelöst, zugegeben, als mit dem doppelten Gewicht des zu erwartenden Furfurols übereinstimmt und gut gemischt. Nach einigen Stunden war kein freies Furfurol mehr nachzuweisen, sonst hätte noch weiter Phloroglucin zugegeben werden müssen. Dann wurde mit Salzsäure (spez. Gewicht 1,06) auf 400 cm^3 aufgefüllt.

Am nächsten Tage wurde durch ein, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschenes, dann getrocknetes und geglühtes, Gooch'sches Filter unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe abfiltriert; der Niederschlag mit 150 cm^3 Wasser gewaschen, in der Weise, dass das zuletzt abfliessende Wasser neutral reagiert, worauf der Tiegel nebst Inhalt während 4 Stunden im Wassertrockenschrank bei 98° C. getrocknet uud hernach in den Exsiccator gebracht wird. Aus der Kröber'schen Tabelle [1] wurde aus der gefundenen Menge Phloroglucid die Menge Pentose abgelesen.

Die erste Bestimmung:

1,3806 gr Sirup ergeben 0,3471 Furfurolphloroglucid. Die Kröber'sche Tabelle gibt aber die Werte nur bis 300 mgr an. Auf den Sirup berechnet, wären 25,15 % Phloroglucid entstanden.

Die zweite Bestimmung:

0,8170 gr Sirup ergeben 0,2118 gr Furfurolphloroglucid. Auf

[1]) J. Landw. 48, 357 (1900).

den Sirup berechnet, ergibt sich ein Prozentgehalt an Phloroglucid von 26,16 %.

In der Kröber'schen Tabelle finden wir für 0,2118 gr Phloroglucid den Wert von 0,2184 gr Pentose.

Der Sirup enthält also 26,73 % Pentose, oder auf den reinen Zucker berechnet, finden wir, dass 40,59 % des Gesamtzuckers aus Pentose bestehen oder aus einem Furfurol abspaltenden anderen Körper.

Zusammenstellung.

Gefunden wurden im Zuckersirup:

Wasser	34,15 %
Asche	2,82 %
Galaktose	12,65 %
Furfurolabspaltende Substanz auf Pentose berechnet .	26,72 %
	76,34 %

Aus Mangel an Material konnte leider weder die Pentose genau ermittelt, noch die fehlenden 23,66 % aufgeklärt werden. Jedoch, da der Sirup die Stickstoffreaktion gibt, entfällt sicher ein Teil des nicht aufgeklärten Restes auf einen stickstoffhaltigen Körper.

II. Untersuchung des Säuresirups.

Der zurückgehaltenen, trockenen Baryumcarbonatmasse (siehe pag. 54) wurden die Baryumsalze der Säuren mittelst Wasser entzogen. Die Flüssigkeit wird im Vacuum etwa auf die Hälfte konzentriert. Hernach wird in einer Probe der Baryumgehalt quantitativ als Sulfat bestimmt und darauf nach Massgabe des Resultates eine, zur Zersetzung nicht ganz genügende Menge verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Vom entstandenen Baryumsulfat wird abfiltriert und dem Filtrat zur Reinigung etwas Spiritus zugesetzt. Dabei fällt etwas Weniges aus. Es wird filtriert und das Filtrat von neuem zur Hälfte eingeengt.

Nun wurde nach der Angabe von Felix Ehrlich und Kurt Rehorst[1] weitergearbeitet. Es wird bei 35° C. von neuem mit

[1]) Felix Ehrlich und Kurt Rehorst: „Zur Kenntnis der d-Glykuronsäure" (II. Mitteilung) Bericht der deutschen Chem. Ges. März 1929, 628.

Baryumcarbonat neutralisiert und diese Lösung mit Kohle behandelt. Darauf wird filtriert und der Baryumgehalt neu bestimmt. In der Kälte wird die berechnete Menge Schwefelsäure zugefügt. Auch hier habe ich darauf geachtet, dass nicht ganz die zur vollständigen Zerlegung nötige Schwefelsäuremenge zugefügt wurde, um jeder Einwirkung von freier Säure zu entgehen. Nach der Filtration wird die Lösung im Vacuum auf 100 cm^3 eingeengt. Darauf mit Spiritus auf 1100 cm^3 gebracht und filtriert. Das Filtrat wird wieder im Vacuum auf etwa 50 gr eingeengt und der so entstandene Sirup in einem Schälchen in den Chlorcalciumexsiccator gebracht. Nach Angabe von Ehrlich & Rehorst sollte die Glykuronsäure, falls solche vorhanden, nun leicht auskristallisieren. Aehnlich verhält sich auch die Galakturonsäure.[1] Jedoch zeigten sich im Verlaufe von 14 Tagen keine Kristalle. Auch in weiteren 14 Tagen, während welchen der Sirup über Schwefelsäure gebracht wurde, gelangte nichts zur Kristallisation.

Dennoch wurden weitere Versuche unternommen, eventuell vorhandene *Glykuronsäure* nachzuweisen.

1. Mit p-Br-Phenylhydrazin.[2] Es entstehen nur ganz unbedeutende Mengen einer schwarzen Schmiere.

2. Mit Cinchonin. Basisches Cinchonin wird in der Lösung von 1 Teil Sirup und 1 Teil Wasser gelöst bis auf weiteren Zusatz keine Auflösung von Cinchonin mehr stattfindet. Dann wird erkalten gelassen. Es scheiden sich keine Kristalle und auch kein Niederschlag aus.

3. Ausser dem schwerlöslichen Cinchoninsalz wird zum Nachweis noch das p-Br-Phenylhydrazinhydrochlorid plus Baryumazetat empfohlen.[3] Die Vorschrift lautet: Die Säure wird mit Barytlösung neutralisiert, die Lösung mit der nötigen Menge reinem p-Bromphenylhydrazinhydrochlorid und Baryumazetat versetzt. (Auf 1 gr Galakturonsäure 4 gr Hydrochlorid und 0,6 gr Baryumazetat.) Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad wird schnell abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit wenig Essigsäure versetzt

[1]) Felix Ehrlich und F. Schubert, über Tetra- und d-Galakturonsäure. Bericht der deutschen chem. Ges. 62 (1929), pag. 1974.

[2]) Rosenthaler L., Nachweis org. Verbindungen, I. Auflage, pag. 388.

[3]) Rosenthaler L., Grundzüge der chem. Pflanzenuntersuchungen, pag. 124 und Nachweis org. Verbindungen, II. Auflage.

und $^1/_2$ Stunde im Wasserbad erhitzt. Die entstandenen Kristalle (C_{18} H_{17} O_5 N_4 Br_2 Ba = p-bromphenylosazonglukuronsaures Baryum, Nadeln, Schmelzpunkt 216°) werden mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen.

Diese Vorschrift wurde insofern etwas abgeändert, dass an Stelle der Barytlösung die Lösung der Säure mit Baryumcarbonat neutralisiert wurde. Vom Ueberschuss wurde abfiltriert. An Stelle des p-Br-Phenylhydrazinhydrochlorids, welches nicht erhältlich war, wurde auf 1 gr Säure 3,22 gr p-Br-Phenylhydrazin basicum und 21,38 cm^3 normal Salzsäure genommen, was genau den molekularen Mengen entspricht. Diese beiden wurden zusammengebracht und für sich auf dem Dampfbade in Lösung gebracht. Damit wurde dann nach der Vorschrift weitergearbeitet.

Es bildeten sich weder in der Wärme noch beim Erkalten Kristalle.

Infolgedessen wurde zur Oxydation mit Salpetersäure geschritten. Es wurde genau nach der Vorschrift für Schleimsäure verfahren. Aus 5 gr Sirup wurde mit 60 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 keine Schleimsäure erhalten. Es bildeten sich nur grosse Kristalle von Oxalsäure. Von diesen wurde abgenutscht und das Filtrat mit Natriumazetat und Bleiazetat versetzt. Dabei fallen die Bleisalze der vorhandenen Säuren aus. Diese wurden bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und hernach mit Schwefelwasserstoff versetzt. Vom Bleisulfid wird abfiltriert und das Filtrat auf dem Dampfbade zur Trockene gebracht. Der Rückstand ist schwarzbraun, jedoch enthält er Kristalle, die sich einwandfrei als Oxalsäure erweisen.

Beim Versuche, Zuckersäure als saures-zuckersaures Kalium nachzuweisen, zeigte es sich, dass die als für Zuckersäure charakteristisch beschriebenen Kristalle[1] des sauren Kaliumsalzes genau gleich mit Oxalsäure entstehen. Es war nicht möglich, mit aus reiner Oxalsäure analog hergestellten Kristallen, auch nur den kleinsten Unterschied gegenüber den, in der Literatur abgebildeten Tafeln und Nadeln zu finden.

Es ist mir also nicht geglückt, im Hydrolyseprodukt des Schleimes von Urginia Burkeana Galakturonsäure oder Glykuronsäure nachzuweisen. Ob die Reaktionen allerdings durch andere

[1]) Siehe Van der Haar, Anleitung z. Nachweis etc., pag. 102.

Komponenten des Sirups gestört wurden, oder ob überhaupt andere Säuren vorliegen, konnte leider bei der beschränkten Menge des Materials nicht ermittelt werden.

Stickstoffgehalt des Schleimes.

Wie schon bei der Untersuchung des Zuckersirups konstatiert wurde, enthielt derselbe Stickstoff. Wegen dem schlechten Verhalten bei allen Zuckerreaktionen liegt der Gedanke nahe, dass der Schleim eine Eiweisskomponente enthalte. In diesem Falle würden im Hydrolyseprodukt Aminosäuren vorliegen.

Um unzersetztes Produkt zu erhalten, musste ich auf den Schleim-Bleiniederschlag zurückgreifen. Derselbe wurde mit Wasser gründlich ausgewaschen und im Dampftrockenschrank zur Gewichtskonstanz gebracht. Zuerst wurde eine quantitative Bleibestimmung gemacht, welche ergab, dass 0,9850 gr Bleischleim 39,83 % Blei enthalten. Das Blei wurde als Sulfat bestimmt. 0,9850 gr Bleischleim ergeben 0,5743 gr Sulfat.

Sodann wurde eine quantitative Stickstoffbestimmung auf gasanalytischem Wege vorgenommen. 0,9856 gr Bleischleim ergaben bei

713 mm Druck
21 ° Celsius
4,6 cm^3 N.
} 0,495 % Stickstoff.

Auf reinen Schleim berechnet, ergibt sich 0,823 % Stickstoffgehalt. Berechnet man diesen Stickstoff auf Eiweiss, so erhalten wir 0,823 · 6,25 = 5,143 % Eiweiss im Schleim.

Schleim-Eiweiss-Reaktionen.

Mit aus dem Bleiniederschlag durch Oxalsäure freigemachtem reinem Schleim wurden folgende Reaktionen vorgenommen:

1. Erhitzen: es tritt keine Gerinnung ein.
   a) Durch nachfolgenden Essigsäurezusatz: leichte Trübung.
   b) Durch nachfolgenden Salpetersäurezusatz: Ausflockung.
2. Salpetersäure-Schichtprobe: Trübung.
3. Ferrocyankalium plus Essigsäure: starker Niederschlag.
4. Sublimat: nicht flockige Trübung.
5. *a)* Formaldehyd ohne Säurezusatz: leichte Trübung.
   b) Formaldehyd mit Salzsäure: leichte Trübung.

6. Pikrinsäure: leichte Trübung.
7. Bleiazetat: minimaler nicht flockiger Niederschlag.
8. Bleiessig: vollständige Fällung.
9. Ammoniumsulfat halb und ganz gesättigt
10. Magnesiumsulfat
11. Zinksulfat

} Fällung.

12. Tannin: nur mit Salzsäurezusatz leichte Fällung.
13. Silikowolframsäure: Säurewirkung.
14. Brombromkalium: leichte Fällung.
15. Jodjodkalium: leichte Fällung.
16. Biuretreaktion:
17. Schwefelblei:
18. Xantoprotinreaktion:
19. Vanillinsalzsäure:
20. Millionsreagens:

} alle schwach positiv.

Durch diese Untersuchung hat sich gezeigt, dass der Schleim von Urginia Burkeana wohl ein sehr kompliziertes Gemisch darstellt, welches wahrscheinlich nicht nur aus wenigen Zuckern, mit Galakturonsäure und Glykuronsäure gepaart, zusammengesetzt ist.

Abschliessend kann über den Schleim von Urginia Burkeana gesagt werden, dass derselbe Galaktose und einen oder mehrere Furfurol abspaltende Körper enthält. Ferner wurde in ihm Stickstoff nachgewiesen, welcher zum mindesten zum Teil als Eiweiss vorliegt.

B. Schleim aus der offizinellen Urginia Maritima (weisse Varietät).

Als zweiter Schleim wurde derjenige der offizinellen Scilla untersucht. Wie ich schon im vorhergehenden Abschnitt berichtet habe, erhält man durch Behandeln des wässrigen Auszuges von Scilla maritima mit Bleiessig eine nur geringe Menge Niederschlag. Um eine genügende Menge zu erhalten, war es nötig, von 10 kg getrockneter Zwiebel auszugehen. Das Auswaschen des Bleischleimniederschlages bot bei dieser Pflanze ungleich grössere Schwierigkeiten, als bei der afrikanischen Art. Die grosse Sinistrinmenge bewirkte, dass das Waschwasser nach tagelangem Auswaschen immer noch fruktosehaltig war. Ich habe mir, um mir die Arbeit zu erleichtern, folgende Auswaschapparatur konstruiert:

Der Niederschlag wird in eine möglichst grosse Korbflasche gebracht, von der man zweckmässig die Korbumhüllung wegnimmt. Nun führt man durch den Hals ein weitlumiges Rohr ein, das bis auf den Grund der Flasche reicht. An Stelle eines durchbohrten Korkstopfens nimmt man 2 Stücke Gaze, zwischen welche eine Schicht Watte gebracht wird. In diesen Gazewattegazelappen schneidet man ein möglichst kleines Loch, durch welches das einzuführende Rohr gesteckt wird. Es ist darauf zu achten, dass das Rohr von dieser Umhüllung möglichst eng umschlossen wird. Nun bindet man die Gaze nach Art einer Tektur um den Flaschenhals fest. Wird nun das Rohr an die Wasserleitung angeschlossen, so kann die Wasserzufuhr so reguliert werden, dass der Niederschlag beständig leicht aufgewirbelt und auf diese Weise von stets neu zufliessendem Wasser ausgewaschen wird. Das Waschwasser tritt durch die Gaze nach aussen. Eventuell mitgerissene Partikelchen werden durch den Gaze-Wattefilter zurückgehalten.

Eine andere Art, um den Niederschlag relativ rasch auszuwaschen, besteht darin, dass man an Stelle von Wasser 50%igen Alkohol verwendet. Der Niederschlag wird in dieser Mischung etwas körniger und fällt infolgedessen rascher zu Boden. Doch ist diese Methode natürlich nur für kleine Mengen anwendbar, da auch da immerhin beträchtliche Quantitäten von Waschflüssigkeit nötig sind, um alles Sinistrin zu entfernen.

Erwähnen möchte ich noch, dass ich den wässrigen Auszug dieser Scilla vor dem Fällen mit Bleiessig zur Abscheidung des Eiweisses zum Sieden erhitzt habe.

Dieser nun vollständig ausgewaschene Bleiniederschlag wurde nun mit soviel Schwefelsäure hydrolysiert, dass der Gesamtgehalt an Schwefelsäure 20% betrug. Die Hydrolyse wurde wieder im Rundkolben am Rückflusskühler auf dem Dampfbade vorgenommen.

Eine Kontrolle über die Beendigung der Hydrolyse konnte auf Grund der Drehung nicht vorgenommen werden, da das Hydrolyseprodukt die Ebene des polarisierten Lichtes nicht beeinflusste. Die Hydrolyse wurde, wie im vorhergehenden Falle, als beendigt angesehen, als sich das Bleisulfat als reinweisse Masse am Boden des Kolbens absetzte und die überstehende Flüssigkeit klar erschien. Nach nochmaliger Hydrolyse am Rück-

flusskühler und Filtration wird die Flüssigkeit wie im vorhergehenden Abschnitt, nach Van der Haar weiterbehandelt, das heisst, mit Baryumcarbonat neutralisiert, wobei wieder keine eigentliche Neutralisation erreicht werden konnte. Darauf wurde bis zur Trockene eingedampft und der Zucker mit absolutem Alkohol ausgezogen.

I. Untersuchung des Zuckersirups.

Der nach Vorschrift (vide pag. 54) gereinigte Sirup wurde zur Kristallisation hingestellt. Nach einigem Stehen wies er würfelförmige Kristalle auf. Dieselben wurden abgenutscht, der Sirup mit etwas 90%igem Alkohol aufgenommen und wieder stehen gelassen. Auf diese Weise wurden in mehreren Malen neue Anteile von Kristallen erhalten. Die Kristalle lassen sich am Rückflusskühler aus 90%igem Alkohol umkristallisieren. Aus absolutem Alkohol gelingt dies nicht, da sie darin ungenügend löslich sind. Da die Menge der erhaltenen Kristalle zu gering war, um sie richtig analysieren zu können, wurden damit nur einige Versuche angestellt.

1. Auf dem Platinblech erhitzt, verhalten sie sich wie ein organisches Salz eines anorganischen Kations. Der nach dem Verkohlen bleibende Rückstand zeigt stark basische Reaktion.

2. Die Kristalle sind kein Baryumsalz. Sie sind sehr leicht wasserlöslich.

3. Der Körper gibt sehr stark die allgemeine Kohlenhydratreaktion mit α-Naphtol und Schwefelsäure.

4. Die Kristalle erweisen sich mit der Resorcin-Salzsäurereaktion geprüft, nicht als ein Fruktosid; sie können daher auch aus diesem Grunde nicht aus Rohrzucker bestehen.

Der Sirup selbst reduziert Fehling'sche Lösung. Nachdem er einer zweiten Hydrolyse unterworfen wurde, zeigte sich, dass noch mehr reduzierende Stoffe entstanden waren.

Die Kohlenhydratreaktion mit Thymol und Schwefelsäure fällt positiv aus.

Der Sirup bildet ein Phenylosazon: Nadeln in Büscheln und Drusen. Die Schleimsäurereaktion verläuft negativ.

Der Sirup enthält noch Baryum, wohl Barymsalz der Säuren, da, wie es sich gezeigt hat, die Trennung nach Van der Haar eine unvollkommene ist. Ferner enthält er Stickstoff. Dabei ist

daran zu erinnern, dass das Eiweiss zu Beginn durch Kochen entfernt wurde! Die Biuretreaktion verläuft negativ.

Nun wurden noch folgende Reaktionen auf Aminosäuren angestellt:

1. Probe mit Ninhydrin Merck. Zu dieser Probe wurde in einem Reagensglase die wässrige Lösung einiger Tropfen meines Sirups mit wenigen Tropfen einer Lösung von 0,1 gr Ninhydrin in 40 cm^3 Wasser erhitzt. Bei bejahendem Ausfall färbe sich die Flüssigkeit blau. Der Versuch verlief negativ.

Als Kontrolle wurde die Reaktion mit Asparagin ausgeführt.

2. Mikrochemisch mit Mercuriazetat und Soda. Ein Tropfen meines Sirups wurde, nach Entfernung des Baryums mit Soda, mit einer 10%igen Sodalösung verrührt und ein kleiner Tropfen einer Lösung von Mercuriazetat zugesetzt. Es bildete sich nur gelbes Quecksilberoxyd, welches nicht wie beim positiven Ausfall der Reaktion in die weisse Aminosäureverbindung überging.

Der Sirup wird im Wasser gelöst und zur Kristallisation beiseite gestellt.

Nach mehreren Wochen zeigten sich darin Kristalle in Form von weissen Nadelbüscheln. Dieselben wurden auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Es resultiert nach dem Umkristallisieren aus 50%igem Alkohol ein reinweisser Kristallbrei. Dieser wird bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren nur etwa 0,2 gr Substanz.

Der Körper wird mit Natrium geschmolzen. Die Schmelze in Wasser gelöst und mit gelbem Schwefelammonium konzentriert. Nach dem Ansäuern ist in der Lösung kein Rhodan nachzuweisen, also enthält der untersuchte Körper auch keinen Stickstoff.

Die Kristalle werden als Baryumsalze identifiziert.

Ferner wird die Naphtoresorcinprobe auf Uronsäuren nach der Vorschrift von Tollens[1] in der Modifikation von Neuberg[2] angestellt.

10 cm^3 Glykuronsäure, mit gleichviel rauchender Salzsäure gemischt, werden mit ca. 0,01 Naphtoresorcin eine Minute gekocht. In meinem Falle wurde 1 cgr meines Salzes in 10 cm^3

[1]) Neuberg, Bericht d. deutschen Chem. Ges. 33 (1900) 3315.
[2]) Neuberg und Saneyoshi, Biochem. Zeitschrift 36 (1911) 56.

Wasser gelöst und 10 cm^3 rauchende Salzsäure zugegeben. Darauf wird auf 50° C. abgekühlt und mit Benzol ausgeschüttelt. Verläuft der Versuch positiv, so färbt sich das Benzol blau und entsteht eine Absorptionsbande in D. Beides ist bei mir nicht der Fall. Es kann deshalb mit Sicherheit gesagt werden, dass mein Baryumsalz keine Uronsäureverbindung darstellt.

II. Untersuchung des Säuresirups.

Die durch Extraktion der Baryumcarbonatmasse mit Wasser erhaltene Lösung wird wieder bis zur Hälfte konzentriert und dann der Baryumgehalt quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, dass die gesamte Lösung 4,246 gr Baryum enthielt. Nimmt man nun für die Säure das Molekulargewicht 194,08 der Glykuronsäure an, so würden sich in dem Sirup nach Berechnung 11,8 gr Säure befinden.

Die gesamte Baryumsalzlösung wird nun, wie schon oben, mit der nicht ganz genügenden Menge Schwefelsäure zerlegt. Dabei machte sich ein starker Geruch nach Buttersäure bemerkbar.

Diesem Umstande Rechnung tragend, unterwarf ich das Gemisch der Wasserdampfdestillation, um so die flüchtige Buttersäure abzutrennen. Das Destillat, welches Silbernitratlösung schon in der Kälte, besser noch in der Wärme zu Silber reduziert, wurde mit Calciumcarbonat versetzt und konzentriert.

Diese Lösung wird nun zur Kristallisation hingestellt. Es scheiden sich schöne, seidigglänzende Nadeln aus. Diese werden zu einer kaltgesättigten Lösung gelöst und nach Curtius & Franzen [1] mit dem gleichen Volumen Azeton versetzt. Das Gemisch erstarrt sofort zu einem Brei von schönen Nadeln, was nach obigen Autoren nur mit dem Calciumsalz der n-Buttersäure eintritt. Das Salz liegt nun als Monohydrat vor. Isobuttersaures Calcium würde sich erst nach einer Stunde mit einem Kristallwassergehalt von 4 H_2O ausscheiden.

Das getrocknete Calciumsalz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Weingeist erhitzt einen Ester, der nach Ananas riecht. Dies deutet ebenfalls auf Buttersäure.

Mangels Substanz konnte der Körper nicht weiter untersucht werden.

[1]) Curtius & Franzen, Annalen der Chemie 404 (1914) 116.

II. Teil.

Beiträge zur mikrochemischen Untersuchung einiger glykosidhaltiger Herzdrogen

Beiträge zur mikrochemischen Untersuchung einiger glykosidhaltiger Herzdrogen.

In diesem Kapitel berichte ich über mikrochemische Reaktionen, welche ich mit verschiedenen Herzdrogen angestellt habe. Vor allem schien es mir wünschenswert die Meerzwiebel auch auf diese Weise zu untersuchen, da ja keine andere Methode zur Lokalisationsermittlung der verschiedenen Bestandteile so geeignet ist, wie eben die Mikrochemie. Für die andern Pflanzen stellte sich meine Aufgabe so, dass ich versuchen sollte, festzustellen, ob es möglich ist, mittelst Farben- und Fällungsreaktionen eine Lokalisation der Glykoside resp. der Glykosidegemische in bestimmten Partien oder Zellgruppen der betreffenden Organe zu ermitteln.

Um mir bei den nachfolgenden Untersuchungen über event. eintretende Fällungen oder Färbungen Klarheit zu verschaffen, stellte ich mir folgende kleine Tabelle zusammen:

Fällungs- und Farbenreaktionen.

1 % Lösungen von	Baljet[1]	$(NH_4)_2SO_4$ gesättigt	Ratanhia-Gerbstoff 20 %	Tormentill-Gerbstoff 20 %	Alkohol- und Wasserlöslichkeit
Digitalin . . .	orange nachträglich heller	+	+	+	
Digitonin . . .		—	—	—	
Gitalin	h'orange	+	+	+	
Convallamarin .		Trübung	Trübung	Opaleszenz	leicht Wasser leicht Alkohol
Convallarin . .		Trübung	Trübung	—	kaum Wasser leicht Alkohol
Strophantin . .	orange nachträglich heller	+ Alkohol-löslich	+	—	
Adonidin . . .		+	+	+	

wobei das + Zeichen das Eintreten einer Fällung und das — Zeichen das Ausbleiben einer solchen angibt.

[1]) Mischung aus gleichen Teilen einer 1%igen Lösung von Pikrinsäure in 95%igem Alkohol und 10%iger wässriger Natronlauge.

Zu den in der Tabelle aufgeführten Gerbstoffen möchte ich bemerken, dass es sich empfiehlt mit reinen Gerbstoffen resp. ihren Lösungen zu arbeiten oder aber einer 20%igen wässrigen Maceration von Radix Ratanhiae und Radix Tormentillae je etwas Thymol zuzusetzen, da sonst ein ausserordentlich rasches Schimmeln der Lösungen eintritt.

Für die Bewertung der vorstehenden Tabelle muss an die Tatsache erinnert werden, dass durch Alkaloidfällungsmittel sowohl Alkaloide, Eiweißstoffe und viele andere stickstoffhaltige Körper, als auch manche Glykoside, sowie Kohlehydrate gefällt werden können. [1]

Eine Reaktion auf einen bestimmten Stoff kann natürlich nur dann als positiv betrachtet werden, wenn erstens die Reaktion im Schnitt eintritt, aber zweitens nach Behandeln eines Vergleichsschnittes mit einem für den vermuteten Stoff guten Lösungsmittel ausbleibt. Nur in einem solchen Fall besitzt eine event. Fällung oder Färbung einen gewissen Wert für den Nachweis der Lokalisation.

Ausser den im Nachfolgenden angestellten Reaktionen wurden noch Versuche mit Blutgelatine vorgenommen. Robert Fischer [2] zeigt in seiner Veröffentlichung die mannigfaltigen Fehler und Fehlerquellen der verschiedensten Methoden. Er gelangt zum Schlusse dazu, eine auf Grund der Arbeiten von Kobert und dann von Rühle [3] und Luft [4] angewandte Arbeitsweise, d. h. die Zuhilfenahme von Blut und Blutaufschwemmung in einer technisch anderen Form, nämlich als Blutgelatine zu empfehlen. Die Methode stammte ursprünglich von Kofler [5], wurde aber von Fischer weiter ausgebaut.

---

[1]) Vergl. *a)* L. Rosenthaler, Bern: Ueber die Fällbarkeit von Kohlehydraten und Glykosiden durch Alkaloidfällungsmittel. Pharm. Acta Helv. Nr. 5/1928. *b)* id. Chem. Charakterisierung von Drogen. Pharm. Zeitg. 1927 Nr. 101. *c)* id. Mikrochemischer Nachweis und Lokalisationsermittlung von Glykosiden.

[2]) Robert Fischer, Ueber den mikroskopischen Saponinnachweis durch Blutgelatine. Pharm. Monathefte 1928.

[3]) J. Rühle: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 16, 165 (1908), 23, 566 (1912) und 27, 172 (1914).

[4]) G. Luft: Sitzungsbericht der Akademie d. Wissenschaften, mathem. naturwissenschaftlicher Klasse, 135, Heft 7 und 8 (1926).

[5]) L. Kofler: Die Saponine. J. Springer, Wien 1927, pag. 83.

Die ganze Arbeitsweise besitzt den Vorzug gegenüber allen andern derartigen Methoden, dass hier die Blutkörperchen in eine fixierte Lage zum Präparat gebracht werden und dass dadurch jede Agglutination durch Gerbstoff unmöglich gemacht wird. Am Rande des Schnittes oder auch bei besonders günstigen Verhältnissen auf dem Schnitte selbst werden die Erythrozyten aufgelöst und der entstandene „haemolytische Hof" zeigt die Anwesenheit einer haemolysierenden Substanz an. Die Methode ist äusserst empfindlich und sehr gut ausgearbeitet. (Anwendung von Pufferlösungen usw.) Jedoch habe ich in vielen Versuchen konstatieren können, dass ein ganz sicheres Arbeiten ohne Mikromanipulator wohl kaum zu erreichen ist, da der sich immerhin ziemlich rasch vergrössernde haemolytische Hof nicht immer ganz sichere Schlüsse auf die Lokalisation der saponinartigen Substanz zulässt.

Die von uns verwendete Blutgelatine wurde genau nach der Angabe von Rob. Fischer hergestellt: Gute Gelatine wird zu 8 % in einer mol/30-Phosphat-Pufferlösung von ph = 7,4 aufgelöst, die einen Zusatz von 0,9 % Natriumchlorid enthält. Wenn die Gelatine sauer reagiert, wird vorher die zur Neutralisation erforderliche Menge Natriumbicarbonatlösung zugesetzt. Die Konzentration der Gelatine kann je nach der Aussentemperatur etwas variiert werden. Zum Versuch werden 2—3 cm^3 verflüssigte Gelatinelösung, deren Temperatur nicht über 40° C. liegen darf, in einer Eprouvette mit 2—3 Tropfen defibriniertem Rinder- oder sonst erreichbarem Blut versetzt und gut durchgeschüttelt.

I. Urginia Maritima.

Als erste Droge dieser Reihe wurden die Zwiebelschuppen von Urginia maritima untersucht. Ich führte die Reaktionen sowohl mit getrockneten und hernach in die feuchte Kammer eingelegten Stücken, als auch mit frischer Zwiebel, roter Varietät, durch.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Bestandteile der Drogen:

1. Raphiden.
2. Membranen.
3. Kerne.
4. Raphidenschleim.

5. Inhalt der Parenchymzellen.
6. Sinistrin.
7. Zucker.
8. Glykosid.
9. Fett.
10. Kalium, Magnesium, Nickel.
11. Anionen, Eiweiss und Verschiedenes.

1. Raphiden.

Es ist bekannt, dass in den Zwiebeln von Urginia maritima eine grosse Zahl von Raphiden vorkommt. Die Raphiden finden sich zu Bündeln vereinigt in speziellen Raphidenzellen. Sie sind darin von einem Schleimsack umgeben und stellen so ein Charakteristikum der Droge dar. Auch im Pulver fallen diese aussergewöhnlich grossen Kristalle auf und bilden dort das Hauptkennungsmerkmal für die Untersuchung.

Diese meist als Calciumoxalat angesprochenen Kristalle wurden auch schon als Calciumzitrat bezeichnet.[1] Jedoch zeigte Ziegenspeck[2] auf makrochemischem Wege, dass sie aus Calciumoxalat bestehen.

Dies gelingt nun auch auf mikrochemischem Wege. Bringt man einen Schnitt in eine salpetersäurehaltige Silbernitratlösung, so bedecken sich schon nach kurzer Zeit die Nadeln und Raphiden mit einer Menge kleiner bis kleinster Kriställchen von Silberoxalat.

Etwas schwieriger gestaltet sich der Nachweis des Calciums. Versetzt man nämlich einen Schnitt mit einer 10%igen Lösung von Jodsäure, so entstehen wohl über das ganze Präparat verstreut vereinzelte Doppelpyramiden von Calciumjodat, jedoch kann nicht von vorneherein entschieden werden, ob sie von einem löslichen Calciumsalz, oder von den Raphiden herrühren. Es ist deshalb empfehlenswert, einen vorher gründlich mit aqua dest. gewaschenen Schnitt mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, leicht zu erwärmen und wieder erkalten zu lassen. Dabei wird man die bekannten Nadeln oder monoklinen Prismen mit schiefen Endflächen von Gips nicht selten als Zwillinge oder sternförmige

[1]) Vergl. Wehmer, Berichte d. Bot. Gesellsch. 1893.
[2]) Berichte der Botanischen Gesellschaft 1914, pag. 321, 630.

Büschel aus den Raphiden herauswachsen sehen, welche letzteren stark angefressen erscheinen. Es ist nun ein Leichtes, durch Hindurchsaugen von destilliertem Wasser das Präparat zu waschen und hernach noch 10%ige Jodsäure zufliessen zu lassen. Auf diese Weise kann man es erreichen, Teile der Raphiden, Gips und Calciumjodat an derselben Stelle beobachten zu können.

2. Membranen.

Da ich einmal unter Verwendung einer weingeistigen Phlorogluzinlösung mit Salzsäure in einem Schnitt durch die frische Droge eine Rotfärbung der Zellwände beobachtete, wandte ich folgende Reagenzien auf verholzte Membranen an:

a) Chlorzinkjod;
b) Phlorogluzinsalzsäure;
c) Anilinsulfat-Salzsäure;
d) Diazobenzolsulfosäure.

a) Mit Chlorzinkjod färbt sich der ganze Schnitt einschliesslich der Membranen blau. Dabei tritt die reichliche Tüpfelung der Zellwände besonders schön hervor; auch zeigt sich, dass grosse Vacuolen vortäuschende Gebilde, die in den Schnitten auftreten nur durch angeschnittene, gewölbte Membranen vorgetäuscht werden.

b) Phlorogluzinsalzsäure färbt in der Kälte die Gefässe violettrot. Trotz vieler Versuche konnte ich eine Rotfärbung der Membranen der Parenchymzellen, wie sie oben beschrieben wurde, nicht ein zweites Mal erhalten.

c) Anilinsulfat-Salzsäure bewirkt keine Gelbfärbung der Membranen der Parenchymzellen.

d) Mit Diazobenzolsulfosäure tritt über den ganzen Schnitt eine Gelbfärbung (Eiweiss-Reaktion) auf, die nach Zusetzen von Salzsäure in den Farbstoffzellen erhalten bleibt. Auch in andern Zellen treten körnige Massen auf, welche wohl von Zellkernen herrühren.

3. Kerne.

Für die Kernfärbung wurde das Verfahren von Feulgen[1] auf Thymonucleinsäure angewendet.

[1]) F. Feulgen-Brauns: Untersuchungen über die Nuclealfärbung. Pflüger's Archiv für die ges. Physiologie 1924 CC III, pag. 415.

Zu einem mikrochemischen Nachweis einer Thymonucleinsäure taucht man, nach obigem Autor, die Präparate kurz in kalte n-Salzsäure und bringt sie dann 4—5 Minuten in die bereits auf 60 ° C. vorgewärmte und bei dieser Temperatur zu erhaltende Salzsäure derselben Konzentration. Man bringt sie dann etwa drei Stunden in fuchsinschweflige Säure.

Die Lösung von 1,0 gr Fuchsin in 200 cm^3 siedendem Wasser wird nach dem Abkühlen auf 50 ° C. filtriert und mit 20 cm^3 n-Salzsäure versetzt. Nach weiterem Abkühlen auf 25 ° C. wird 1,0 gr Natriumbisulfit (sicc. pro analysi) zugesetzt und bis zur völligen Entfärbung stehen gelassen.

Viele Zellen zeigen einen gefärbten Kern, in dem der ungefärbte Nucleolus unschwer zu erkennen ist.

4. Raphidenschleim.

Wie ich schon auf Seite 51 und 52 dieser Arbeit berichtet habe, hat schon C. Hartwich darauf aufmerksam gemacht, dass Raphidenschleim und Plasmaschleim nicht identisch sein können. Er schloss dies allerdings nur aus dem verschiedenen Verhalten gegen Farbstoffe. Bei der Nachprüfung seiner Angaben fiel mir auf, dass der Raphidenschleim beim Behandeln mit Kupfersulfat und alkalischer Seignettesalzlösung nicht nur blau gefärbt, sondern beim Erwärmen damit sogar coaguliert wurde.

Dieser Umstand bedeutete einen derartigen Unterschied gegenüber dem Inhalt der Parenchymzellen, dass ich diese Beobachtung makrochmisch weiterverfolgte.

Ich stellte mir einen wässrigen Auszug aus weisser Meerzwiebel her und kochte denselben vorerst zur Entfernung des Eiweisses auf. Hernach wurde von dem coagulierten Eiweiss abfiltriert und das klare Filtrat mit einer komplexen Kupferlösung (Kupfernitrat, Glycerin und Natronlauge) 3—4 Minuten gekocht. Dabei war darauf zu achten, dass stets ein Ueberschuss von Kupferlösung vorhanden war und die Lösung trotz ausgeschiedenem Kupferoxydul noch stark blau erschien. Nun wurde filtriert. Auf dem Filter blieb das Kupferoxydul und der gallertige Kupferniederschlag des Raphidenschleimes zurück, während das klare Filtrat den löslichen Inhalt der Parenchymzellen enthielt.

Der Raphidenschleim wurde nun mit destilliertem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Kohlehydratreaktion mit α-Naphtol-Schwefelsäure mehr gab.

Das Filtrat der Kupferfällung wurde mit Essigsäure neutralisiert und hernach mit Bleiessig gefällt, wobei sich die flockige Ausscheidung von Blei-Schleim bildete.

Auch diese Flocken wurden auf einem Filter gesammelt und bis zur Kohlehydratfreiheit mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

Nun wurden beide Schleime in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit den Lösungen die α-Naphtol-Reaktion angestellt.

Es zeigte sich, dass nur der Raphidenschleim eine Kohlehydratkomponente enthält.

Diese Untersuchung wurde mehrmals, immer mit dem gleichen Resultat wiederholt.

Dadurch ist unzweideutig nachgewiesen, dass nur der Raphidenschleim ein Schleim im bisherigen Sinne ist.

Mit dieser Erkenntnis sind auch die Befunde meiner makrochemischen Untersuchung über den Schleim der Scilla erklärt. Die quantitativ viel grössere Menge der übrigen durch Bleiessig gefällten Substanzen lässt im Hydrolyseprodukt die Zucker- und Säurekomponente in den Hintergrund treten.

Molybdänblau färbt nach einer Einwirkungsdauer von einer halben Stunde nur den Raphidenschleim.

Schleimfärbung nach Rosenthaler.[1] Taucht man einen Schnitt eine Sekunde in eine 10%ige Ferrichloridlösung, wäscht ihn darauf mit Wasser gründlich aus und bringt ihn hernach in eine Ferrocyankaliumlösung, so färbt sich nur der Raphidenschleim blau.

Durch eine *10%ige Boraxlösung* wird der Raphidenschleim im Aussehen stark verändert. Er besitzt nun ein graues, stark körneliges Aussehen und hebt sich von seiner Umgebung kräftig ab. Diese Reaktion tritt nur in Schnitten durch die getrocknete Zwiebel ein.

5. Inhalt der Parenchymzellen.

Der Inhalt der Zellen ist durch einen stark schleimartig in Lösung gehenden Gehalt an Eiweißstoffen charakterisiert, der

[1]) L. Rosenthaler, Pharm. Zeitung 72, No. 101, 1927.

keine Kohlenhydratkomponente enthält und der durch Bleiessig fällbar ist. Chemisch ist der eiweissartige Inhalt vorläufig nicht weiter definiert. Möglicherweise wird er überhaupt nur durch das Plasma repräsentiert. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, dass die Reaktionen mit Gerbstoffen und Brom-Bromwasserstoff, wie sie später bei den Glykosiden beschrieben werden, nur dieser eiweisshaltigen Komponente zuzuschreiben sind.

Mit Farbstoffen habe ich keine Differentiierung erzielen können; allerdings erwiesen sich die von Hartwich gefundenen Unterschiede zwischen Raphidenschleim und dem Inhalt der Parenchymzellen (vide pag. 52) als bestehend. Ausser den dort beschriebenen Reaktionen versuchte ich Färbungen mit:

a) Wässeriger Methylenblaulösung;
b) Bismarksbraun;
c) Anilinblau;
d) Einem Gemisch von Bismarksbraun und Anilinblau;
e) Anilingrün;
f) Nigrosin.

Diese sechs Farbstoffe färbten jedoch sowohl den Inhalt der Parenchym- wie der Raphidenzellen.

g) Schleimfärbung nach Roques[1]. Bringt man die Schnitte einen Augenblick in eine Ferrichloridlösung, der man einen Tropfen Formol und Spuren einer essigsauren Benzidinazetatlösung (Benzidin 1,0; Eisessig 10,0; Wasser 30,0) zugesetzt hat, wäscht rasch mit Wasser nach und taucht sie dann in ein Gemisch gleicher Teile 30%igen Formols und Ferrichloridlösung 10%ig, so färben sich die Schleimzellen sofort blau. Man wäscht die Schnitte und bringt sie in Glycerin.

Mit diesem Verfahren behandelt, färbt sich weder der Raphiden- noch der Parenchymschleim.

Mit Bleiessig behandelt, tritt eine körnelige Fällung in allen Zellen ein.

6. Sinistrin.

Für den Nachweis des Sinistrins steht uns nur eine beschränkte Anzahl von Reagenzien zur Verfügung. Es handelt sich

[1]) H. Roques, Sur un nouveau procédé de fixation et coloration des mucilages chez les végétaux. Compte rend. soc. biolog. 1927 X. CVIII pag. 85.

dabei erstens um Sinistrin Fällungsmittel (die jedoch nicht spezifisch sind) und zweitens um Farbenreaktionen, die auf der Fruktosidnatur des Sinistrins beruhen.

a) Als Sinistrin Fällungsmittel kommen die wässrigen Lösungen der Erdalkalihydroxyde in Betracht.

Nach dem Auskochen mit Weingeist entsteht:

1. mit Kalkwasser keine Fällung.

2. mit Strontiumhydroxyd entsteht in den Parenchymzellen eine körnige Fällung, die den Membranen entlang besonders dicht erscheint. Dieselbe löst sich auf Zusatz von Essigsäure.

3. mit Barytwasser behandelt werden alle Zellen von einem dicken, weissen Niederschlag erfüllt.

Als Fällungsmittel für Inulin und andere Laevulosane empfiehlt H. Roques[1] folgendes Reagens:

Man löst 1,0 gr Benzidin in 10 cm^3 Eisessig und 30 cm^3 Wasser, indem man zum Kochen erhitzt. Nach Zusatz von Wasser zu 50 cm^3 lässt man erkalten, filtriert und bewahrt in gelber Flasche auf.

In diese Lösung legt man die zu untersuchenden Pflanzenteile ein. Es bilden sich dann sofort oder spätestens nach 48 Stunden Sphärokristalle, identisch mit denjenigen, die man aus Weingeist erhält.

Trotz vielen Versuchen ist es mir nicht gelungen diese Kristalle zu erhalten. Auch durch Einlegen in Alkohol erhielt ich nur in ganz vereinzelten Fällen Kristallrosetten.

Da im Inulin, wie im Sinistrin ein Fruktosid vorliegt, so kommen für den Nachweis des Sinistrins die Farbenreaktionen des Inulins in Betracht.

Weitere Angaben über den Nachweis von Inulin verdanken wir Molisch, Green und Tunmann.

1. Nach Molisch[2]. Man betupft nicht zu dünne Schnitte auf dem Objektträger mit einem Tropfen einer 15—20%igen weingeistigen Naphtollösung, fügt dann vom Deckglasrande her

[1]) H. Roques: Sur un nouveau procédé de localisation des laevulosanes dans les végétaux, son application à leur recherche dans les feuilles de la famille des composés. Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux III pag. 175, 1926.

[2]) H. Molisch, Zwei neue Zuckerreaktionen. Sitzungsber. Wiener. Akad. 1886 und XCIII Abt. II, pag. 912.

2—3 Tropfen Schwefelsäure zu und erwärmt event. gelinde. Inulin löst sich mit violetter Farbe. Benutzt man eine 15—20%ige Thymollösung, dann entsteht eine karminrote Färbung.

2. Nach Green[1]. Man befeuchtet die Präparate mit einer weingeistigen Lösung von Orcin, legt das Deckglas auf, fügt konzentrierte Salzsäure zu und erhitzt. Hierbei löst sich Inulin mit orangeroter Farbe. Wendet man eine weingeistige Phloroglucinlösung an, so tritt braunrote Lösung ein. (Paragalaktane geben diese Reaktion ebenfalls, Endosperm von Lupius.)

In gleicher Weise gibt Hydrochinonsalzsäure mit Inulin eine braune Färbung.

3. Tunmann[2] empfiehlt folgende Methode:

Die Schnitte müssen einer Vorbehandlung unterworfen werden und zwar durch eine 8-tägige Maceration in Weinsäure-Weingeist (zur Entfernung der Alkaloide, resp. Glykoside) und einer möglichst langen (8—10 Wochen) Maceration in Weingeist (zur Härtung des Inulins). Sie vertragen nun ein genügend langes Auswaschen mit Wasser zur Entfernung von Zucker und Pflanzensäuren und werden jetzt mit Pyrogallol- oder Resorcinsalzsäure (0,1 in 5,0 Weingeist und 5,0 konzentrierter Salzsäure) behandelt; erstere färbt bei kurzem gelindem Erwärmen violettrot, letztere zinnoberrot. Membransubstanzen, ebenso Stärke, treten bei gelindem Erwärmen in der verdünnten Säure durch das Reagens nicht in Reaktion.

Viele Versuche nach den angegebenen Methoden führten sowohl bei der getrockneten weissen, wie bei der frischen roten Scilla und bei Urginia Burkeana nur zu diffusen Färbungen, die keinen Schluss auf eine genaue Lokalisation zuliessen. Wahrscheinlich findet sich das Sinistrin im Zellsaft des Parenchyms gelöst.

7. Zucker.

Zum Nachweise der Zucker wurde versucht, eine Hydrazon- oder Osazonbildung mit Phenylhydrazin und asym.-Methylphenylhydrazin zu erreichen. In der Kälte bildeten sich jedoch keine

---

[1]) J. R. Green. On the germination of the tuber of the Jerusalem Artichoke (Heliantus tuberosus) Annals of botany 1889 I, pag. 223.

[2]) Tunmann, Pflanzenmikrochemie

Kristalle. Ein Erwärmen schien im Hinblick auf das Sinistrin als unzweckmässig.

8. Glykosid.

Zum Nachweis des Glykosidgemisches benutzte ich die im folgenden aufgeführten Fällungsmittel. Den Grund dafür habe ich auf Seite 76 dieser Arbeit dargetan.

1. Glycerin.
2. Gesättigte Ammoniumsulfatlösung.
3. 1%ige Tanninlösung.
4. 20%iger Ratanhiaauszug.
5. 20%iger Tormentillauszug.
6. 10%ige Brom-Bromwasserstofflösung.
7. Siliko-Wolframsäure.
8. Uranylazetat.
9. Blutgelatine.

1. Glycerin. Es entstehen nach einigen Stunden in den meisten Zellen Schollen, die entweder in ihrer Mitte derselben liegen, oder an der Wand ansitzen. Diese Schollen können entweder einfach und rund sein, oder sie können ein rosettenartiges Gebilde darstellen. In einer Zelle entsteht in der Regel nur ein solcher Körper, doch wurde auch ein Fall einer Zweizahl beobachtet.

2. Ammoniumsulfat. Da Ammoniumsulfat, wie im ersten Teil der Arbeit gezeigt wurde, imstande ist die Glykoside der Meerzwiebel auszusalzen, wurde auch dieses Reagens verwendet. Das Bild zeigt auch nach längerem Stehen des Präparates keine wesentliche Veränderung. An einzelnen Stellen traten jedoch ähnliche Gebilde auf wie im Glycerinpräparat.

3. Tannin. Schon makroskopisch ist eine Trübung des Schnittes zu erkennen. Er erscheint weisser. Mikroskopisch erkennt man eine starke Granulation, die sich in einzelnen Zellen zu Anhäufungen verdichtet, sodass man bei schwacher Vergrösserung dunkle Flecken wahrnimmt. Diese Conglomerate können die Grösse einer Zelle erreichen, bleiben aber meist kleiner. Unter dem Mikroskop erscheint die Granulation braun.[1]

---

[1]) Vergl. Rosenthaler, Chem. Charakterisierung von Drogen. Pharm. Zeitung 1927, No. 101.

In mit verdünntem 70%igem Weingeist ausgekochten Schnitten tritt die Reaktion auch ein. Es ist jedoch eine Annäherung an die Zellwand zu konstatieren.

4. Ratanhia. Im Prinzip dieselbe Fällung wie mit Tannin, nur viel stärker eintretend.

5. Tormentill. Die gleichen Erscheinungen wie bei Ratanhia.

6. Brom-Bromwasserstoff. Granulation des Zellinhaltes. An einzelnen Stellen bis zu körnigen Anhäufungen. Jedoch ohne Lokalisation in speziellen Zellen.

Ebenso mit Schnitten, welche vorher in Weingeist ausgekocht wurden.

7. Siliko-Wolframsäure. Erst nach längerer Zeit treten Erscheinungen auf, wie sie bei Glycerin beschrieben wurden. Daneben Granulation des Zellinhaltes.

Ebenso mit in Weingeist ausgekochten Schnitten.

8. Uranylazetat. Gelbfärbung des Schnittes und feine Granulation ohne besondere Lokalisierung.

Ebenso mit in Weingeist ausgekochten Schnitten.

9. Blutgelatine. Es tritt keine Haemolyse ein. Die Versuche wurden sowohl mit der Epidermis, als auch mit Schnitten durch die Zwiebelschuppen vorgenommen.

Eine Vermutung über die Lokalisation der Glykoside spricht A. Meyer[1] aus:

„Bleiessig ruft in frischem Material eine starke Gelbfärbung und oft einen starken körnigen Niederschlag in zahlreichen Zellen hervor, welche den Gefässbündeln direkt anliegen. Vielleicht liegen dort die Glykoside."

Es folgen an dieser Stelle analog angestellte Untersuchungen zur Ermittlung der Lokalisation des Glykosids bei *Urginia Burkeana.*

1. Glycerin. Die Schnitte bleiben unverändert.

2. Ammoniumsulfat. Es ist nichts besonderes wahrzunehmen. Einige Farbstoffsäcke scheinen durch Plasmolyse zusammengeschrumpft zu sein.

3. Tannin. In den Zellen entsteht eine sehr feine Granulation, die sich über das ganze Gewebe hinzieht. Stärker tritt die Kör-

[1]) A. Meyer, Wissenschaftliche Drogenkunde II, pag. 239.

nung an der Epidermis und an den Schleimhüllen um die Raphidenbündel auf.

Ebenso mit in Weingeist ausgekochten Schnitten.

4. Ratanhia. Dieselbe schwache Granulation wie bei Tannin. Nur sind hier die Schleimhüllen um die Raphidenbündel noch stärker granuliert.

Ebenso mit in Weingeist ausgekochten Schnitten.

5. Tormentill. Wie bei Ratanhia.

6. Brom-Bromwasserstoff. Starke Färbung der Farbstoffzellen in dunkelorange. Das übrige Gewebe wird nicht verändert.

Nach Weingeistbehandlung etwas schwächer. Wohl weil der Farbstoff in Spiritus löslich ist.

7. Siliko-Wolframsäure. Ausser einer feinen Granulation tritt keine Veränderung am Schnitt ein.

Ebenso mit in Weingeist ausgekochten Schnitten.

8. Uranylazetat. Gelbbraunfärbung des Schnittes ohne Granulation.

Ebenso mit in Weingeist ausgekochten Schnitten.

9. Blutgelatine. Es tritt keine Haemolyse ein. Auch nach 24 Stunden hat sich nicht das Geringste verändert.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass abgesehen von der negativ verlaufenen haemolytischen Reaktion alle Reaktionen bei der afrikanischen Urginia Burkeana in viel schwächerem Masse eintraten als bei der europäischen Scilla maritima. Dieser Umstand hatte mich vermuten lassen, dass das Sinistrin eine entscheidende Rolle spielen könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine konzentrierte Sinistrinlösung zeigt, auf dem Objektträger mit je einem Tropfen von

1. Glycerin
2. gesättigter Ammoniumsulfatlösung
3. 1%iger Tanninlösung
4. 20%igem Ratanhiawurzelauszug
5. 20%igem Tormentillwurzelauszug
6. Brom-Bromwasserstoff 10%ig
7. Siliko-Wolframsäure
8. Uranylazetat

zusammengebracht, keine sichtbare Veränderung.

9. Fett.

Zum Nachweise des Fettes wurden Schnitte mit der konzentrierten weingeistigen Kalilauge nach Rosenthaler behandelt. Es bildeten sich jedoch nirgends Seifenkristalle.

Als Fettfärbungsmittel wurden Sudan III und Bieberichs Scharlach angewendet. Nach dem vorschriftsmässigen Auswaschen waren jedoch keine gefärbten Fettkugeln zu sehen. Es war mir also nicht möglich, auf mikrochemischem Wege in den untersuchten Drogen Fett nachzuweisen.

10. Kalium, Magnesium, Nickel.

a) Kaliumreaktionen.

Auf die Anwesenheit von Kalium in Urginia maritima hat Tunmann in seinem Werk „Pflanzenmikrochemie" hingewiesen. Er benutzte zum Nachweis eine Lösung von *Platinchlorid.*

Die Reaktion wurde nachgeprüft und sie hat sich dabei als sehr launisch erwiesen. Wenn die Reaktion eintrat, so zeigten sich zahlreiche Kristalle von octaedrischer Form, welche nicht doppelbrechend waren. Wie schon erwähnt, trat die Reaktion aber nicht regelmässig ein.

Mit *Siliko-Wolframsäure* wurden nur körnelige Niederschläge in allen Zellen erhalten. Kristalle bildeten sich keine.

Mit *Kupfer-Bleinitrit* bildeten sich ebenfalls keine Würfel, sondern nur eine Menge von amorphen Körnchen.

b) Nickel-Magnesiumreaktion.

In einer Publikation hat Prof. Martini[1] eine neue Methode für den mikrochemischen Nachweis von Nickel in Pflanzen veröffentlicht. Die Reaktion wurde aber von Prof. Rosenthaler[2] als eine solche auf Magnesium erkannt. Martini zählte unter den von ihm als „nickelhaltig" beschriebenen Pflanzen auch Urginia maritima auf. Ich habe die Reaktion, welche mit je 1 Tropfen einer Caesiumchlorid- und Natriumselenitlösung ausgeführt wird, nachgeprüft und tatsächlich eine starke Kristallbildung erhalten. Es handelt sich dabei aber wie schon erwähnt, nicht um Nickel, sondern um Magnesium, da die Zwiebel, wie makrochemisch festgestellt wurde, in 10 gr keine nachweisbare Menge Nickel enthält.

[1]) Martini, Mikrochemie VIII, 41, 1930.

[2]) Rosenthaler, Mikrochemie YIII, im Druck.

Als weiteres Reagens auf Magnesium wurde dasjenige von Pahl angewendet. Es bildeten sich auf den Schnitten von Urginia maritima (frisch und getrocknet) und von Urginia Burkeana reichlich Kristalle von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesium in der bekannten Sargdeckelform.

Legt man Schnitte direkt in Ammoniak, so werden hie und da ebenfalls Kristalle von Magnesiumammoniumphosphat erhalten.

Es ist daher wahrscheinlich, dass sich in der Pflanze noch Phosphorsäure findet, die unter diesen Bedingungen in Reaktion tritt. Daraufhin angestellte Versuche mit Ammoniummolybdat ergaben kein eindeutiges Resultat.

c) Chlorreaktion.

Mit Silbernitrat wird keine Fällung erzielt.

11. Eiweissreaktionen und Verschiedenes.

a) Eiweissreaktionen.

1. *Millonsreagens* färbt den Inhalt der Parenchymzellen rötlich.

2. *Konzentrierte Schwefelsäure* löst das Gewebe unter Rotbraunfärbung.

b) Verschiedenes.

1. Durch Einlegen der Schnitte in *Glycerin* treten die Raphidenzellen sofort deutlich hervor.

2. *Eisessig* bewirkt die Ausschwemmung von Körnchen und Tröpfchen, die sich ausserhalb des Schnittes zu grösseren Tropfen vereinigen. Sie bilden keine Sphaerokristalle. Mit Resorcin-Salzsäure erhitzt färben sie sich nicht rot. Sie bleiben ungelöst.

3. Mit *Nessler'schem Reagens* behandelt färben sich die Parenchymzellen braun, die Farbstoffzellen braungelb mit deutlich kernartigen Gebilden.

4. *Salzsäuredämpfe* färben den Inhalt aller Zellen rotbraun.

5. Eine *10%ige Boraxlösung* bewirkt im Schnitt durch die getrocknete Zwiebel hie und da das Auftreten von Sternen aus feinen Nadeln, die aber wieder verschwinden.

6. Legt man *Epidermisstücke in Ammoniak,* so zeigen die Schliesszellen körnigen Inhalt. Die Körnchen oder Tröpfchen erfahren durch Jod keine Färbung. Die innere Epidermis zeigt fast keine Spaltöffnungen.

II. Convallaria Majalis.

Im Weiteren wurden Versuche mit Convallaria angestellt, und zwar einerseit mit dem vor dem Austreiben gesammelten Rhizom und dann mit den Blättern dieser Pflanze.

Ausser den beiden bis dahin bekannten Glykosiden Convallamarin und Convallarin beschrieb W. Karrer[1] in Zürich ein neues kristallisiertes herzwirksames Glykosid, welches nicht identisch ist mit einer von Jacob und Hoffmann[2] aus Convallaria isolierten amorphen Substanz. Karrer nennt den neuen Körper Convallatoxin. Da ich leider nicht im Besitze dieser Substanz war, konnte ich daraufhin keine Reaktionen anstellen. Die einzige von den angegebenen Reaktionen, die eventuell in Betracht gezogen werden könnte, ist die Tiefrotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Jedoch ist eine solche Reaktion wohl kaum spezifisch und deshalb für mich wertlos, zudem gibt Convallamarin nach P. G. Theorin[3] mit Schwefelsäure eine Violettfärbung. Uebrigens sprach Richard[4] allen Farbenreaktionen auf die Glykoside jeden brauchbaren Erfolg ab.

Besonders erwähnt sei hier noch die Reaktion mit Fröhde'schem Reagens, mit welchem Convallarin eine tiefblaue Färbung gibt. Am stärksten tritt die Färbung in den chlorophyllreichen, am schwächsten in den chlorophyllarmen Zellen ein. Dass die Reaktion mit Schwefelsäure auf Convallamarin und die Fröhde'sche Reaktion auf Convallarin in derselben Zelle stattfindet, konnte ich, trotzdem das von anderer Seite behauptet wird, nicht feststellen. Uebrigens tritt die Fröhde'sche Reaktion auch bei vielen anderen Pflanzen ein, denn H_2SO_4 färbt Chlorophyll *blau.*

A. Reaktionen mit dem Rhizom.

1. Glycerin. In Glycerin gelegt, tritt nach etwa 24 Stunden sowohl beim mit 70%igem Alkohol dreimal ausgekochten Schnitt, wie auch beim nicht vorbehandelten, eine feine Granulierung des Zellinhaltes ein.

---

[1]) W. Karrer, Darstellung eines kristallisierten, herzwirksamen Glykosides aus Convallaria majalis L. helv. chim. acta 1929, XII 506.

[2]) Journal biolog. chem. 74, 787, 1927.

[3]) Siehe S. v. V. Oefvers 1885 No. 5, pag. 29.

[4]) Pharm. Centralhalle 1911, LII, pag. 183.

2. Ammoniumsulfat. Eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat verändert den Schnitt nicht.

3. Ratanhiaauszug. Mit dem oben beschriebenen Ratanhiaauszug entsteht eine Fällung, die meist die ganze Zelle ausfüllt. Keine Fällung entsteht in der Endodermis und dem Xylem. Besonders stark tritt die Fällung im Parenchym und in der Epidermis ein.

4. Tormentillwurzelauszug. Wie mit Ratanhia.

5. Brom-Bromwasserstoff. Mit diesem Reagens entsteht ebenfalls überall eine Fällung ausser in der Endodermis und dem Xylem. Die Fällung ist körnig und immer schön auf eine Zelle lokalisiert.

6. Siliko-Wolframsäure. Fällung wie Brom-Bromwasserstoff.

7. Uranylazetat. Zeigt dasselbe Bild wie Brom-Bromwasserstoff.

Bei den mit 70%igem Weingeist ausgekochten Schnitten bleiben alle diese Reaktionen vollständig weg.

8. Blutgelatine. Rhizoma Convallariae zeigt eine stark positive Reaktion speziell der Rinde und der Endodermis.[1]

Da Convallarin mit Brom-Bromwasserstoff fällt, sich jedoch negativ gegen Blutgelatine verhält, dürfte der Schluss gezogen werden, dass sich in der Endodermis nur die andern, oder eines der andern, Glykoside befinden und somit nicht alle in gemeinschaftlichen Zellen vorkommen.

B. Reaktionen mit dem Blatt.

Mit allen angewandten Reagenzien wurden starke Fällungen in allen Zellen beobachtet. Blutgelatine wurde auch hier angewendet. Die sich in der Knospenlage befindenden Blätter besitzen stark haemolytische Eigenschaft.

Ein dreimaliges Auskochen mit 70%igem Weingeist vermag das Mass des Eintretens der Reaktionen nur schwach herabzusetzen.

---

[1]) Vergl. Robert Fischer, Pharm. Monatshefte 1928, Ueber den mikroskopischen Saponinnachweis durch Blutgelatine.

III. Helleborus Viridis und Helleborus Niger.

Von den drei bekanntesten, einheimischen Helleborusarten, nämlich Helleborus viridis, Helleborus niger und Helleborus foetidus wurden von mir die beiden ersten Arten untersucht.

Ueber diese liegen viele Arbeiten vor, vor allem sei die Publikation von Z. Zawalkiewicz[1] erwähnt, welche sowohl über die morphologischen Verhältnisse, als auch über die bis jetzt angewandten mikrochemischen Reaktionen ausführlich berichtet.

Es erübrigt sich mir, hier nochmals zu wiederholen, was dort schon gesagt wurde. Da ich die angegebenen Reaktionen nachgeprüft habe, möchte ich jedoch die Angabe von Schaer[2] dahin berichtigen, dass konzentrierte Schwefelsäure nicht wie er sagt, keine Färbung hervorrufe, sondern dass die Querschnitte von radix wie von rhizoma Hellebori viridis et nigri rotviolett gefärbt werden. Besonders stark tritt die Reaktion im Phloem und um den Gefässteil herum ein. Ebenso tritt die, von Wasicky[3] mit p-Dimethylaminobenzaldehyd-Schwefelsäure erhaltene und beschriebene Reaktion, ganz ähnlich mit reiner konzentrierter Schwefelsäure ein. Die Reaktion von Collin mit wässriger Ferrosulfatlösung geht nur gut mit ganz frischem Material. Die folgende Angabe, dass trockene Querschnitte von radix Hellebori viridis et nigri nach Behandeln mit Phosphor-Wolframsäurelösung sofort einen reichlichen, körnigen Niederschlag in allen Rinden-Parenchymzellen zeigen, welcher nach dem Aufkochen des Präparates verschwinde, sich aber in kurzer Zeit wieder ausscheide, ist wohl nur bei stark helleboreinhaltigen Pflanzen zutreffend. Ich habe eine gute Reaktion nur bei rad. Hellebori viridis erhalten. Eine viel schwächere Fällung, ähnlich derjenigen wie sie später bei Siliko-Wolframsäure beschrieben werden wird, trat bei rhizoma Hellebori viridis und rad. et rhizoma Hellebori nigri ein. Bedingung ist, dass die Schnitte gut trocken sind.

---

[1]) Beiträge zur Anatomie und Mikrochemie der unterirdischen Organe der Gattung Helleborus. Dr. phil. et ph. mag. Zdzislaw Zawalkiewicz Pharm. Post 1918, No. 88 u. folg. pag. 681; Mikrochemie spez. pag. 753.

[2]) Archiv d. Pharmacie 248, 458.

[3]) Zeitschrift für Analytische Chemie LIV. Jahrgang VIII. Heft, pag. 393.

Radix Hellebori nigri.

1. Ammoniumsulfat: Erzeugt eine schwache Trübung der ganzen Schnittfläche, dabei sei auf die Tatsache aufmerksam gemacht, dass Helleborein[1] durch Ammoniumsulfat ausgesalzen wird. Dieses reisst dabei fremde Farbstoffe mit (Zawalkiewicz).

2. Ratanhiaauszug. Es treten in allen Zellen, inklusive der Epidermis, Fällungen ohne besondere Struktur ein.

3. Tormentillauszug. Wie bei Ratanhia.

4. Brom-Bromwasserstoff. Es entsteht eine körnige Fällung sowohl in den meisten Parenchymzellen als auch in der Epidermis, der Endodermis und besonders stark in den Gefässen. Die Fällung befindet sich in der Mitte der Zellen.

5. Siliko-Wolframsäure. Mit Siliko-Wolframsäure entsteht im ganzen Parenchym eine graubraune Fällung, die sich jedoch über die ganze Zelle erstreckt und sich nicht wie bei Brom-Bromwasserstoff körnig in der Mitte der Zelle befindet. Ebenso sind hier die Gefässe und die Endodermis frei von Niederschlag.

6. Uranylazetat. Bewirkt feinste Granulierung des Zellinhaltes.

Nach dem dreimaligen Auskochen mit 70%igem Alkohol bleibt nur die Trübung mit Ammoniumsulfat weg, alle andern Reaktionen treten, nur schwach vermindert, dennoch ein.

Rhizoma Hellebori nigri.

1. Ammoniumsulfat. Starke milchige Fällung überall.

2. Ratanhiaauszug. In allen Teilen des Gewebes tritt eine starke rotbraune Fällung ein. So auch in der Epidermis und den Gefässen.

3. Tormentillauszug. Wie bei Ratanhia.

4. Brom-Bromwasserstoff. Dieser fällt wieder körnig den Inhalt aller Zellen ausser denen des Xylems.

5. Siliko-Wolframsäure fällt den Inhalt aller Zellen.

6. Uranylazetat wirkt hier ähnlich wie Siliko-Wolframsäure.

Das dreimalige Auskochen mit 70%igem Weingeist schwächt die Reaktionen leicht ab. Die Brom-Bromwasserstoff-Reaktion tritt auch in Schnitten ein, die vorher mit Wasser ausgezogen worden waren.

---

[1]) Vergl. R. Kobert, Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart 1904.

Im Weiteren wurden die in Helleborus niger sich vorfindenden Fett- oder Harzkugeln[1] auf folgende Weise untersucht:

1. Löslichkeit in
   a) Wasser: unlöslich.
   b) Alkohol, 90%ig: unlöslich.
   c) Aether: löslich.
   d) Kalilauge: kalt unlöslich, heiss löslich.

2. Weingeistige Kalilauge nach Rosenthaler löst bei trockenem Schnitte sofort. Bei zuerst mit Wasser behandelten und dann mit Filtrierpapier getrockneten Schnitten langsamer. Besonders gut geht die Lösung in der Wärme vor sich, oft bleibt ein kleiner deformierter Rest des Tropfens übrig.

3. Weingeistige Digitoninlösung: Es werden keine Kristalle erhalten (Phytosterin).

4. Alkanna und Safranauszug färben die Tropfen.

Radix Hellebori viridis.

1. Ammoniumsulfat: Milchige Trübung im ganzen Schnitt.

2. Ratanhiaauszug: Es tritt eine Fällung in allen Teilen des Schnittes ein, jedoch ist eine besondere Verstärkung des Niederschlages im Phloem zu beobachten, währenddem einzelne Zellen des Xylems niederschlagsfrei sind.

3. Tormentillauszug: Gleiches Bild wie bei Ratanhia.

4. Brom-Bromwasserstoff: Hier entsteht derselbe Niederschlag wie bei radix Hellebori nigri. Besonders stark gefällt wird der Inhalt der Gefässe, währenddem das Phloem niederschlagsarm bis niederschlagsfrei bleibt.

5. Siliko-Wolframsäure: Graubraune Fällung auf der ganzen Schnittfläche. Besonders stark im Phloem. Das Xylem weist niederschlagsfreie Zellen neben solchen mit gefälltem Zellinhalt auf.

6. Uranylazetat: Wie bei Helleborus niger.

Das Auskochen der Schnitte mit 70%igem Alkohol schwächt die Reaktionen hier so stark ab, dass der ausgewaschene, vergleichen mit dem nicht vorbehandelten Schnitte, ohne weiteres makroskopisch erkannt werden kann.

---

[1]) Vergl. Zawalkiewicz, Pharm. Post 1918, pag. 714.

Rhizoma Hellebori viridis.

1. Ammoniumsulfat: Starke milchige Trübung über die ganze Schnittfläche.

2. Ratanhiaauszug: Es werden alle Zellen von einer starken, rotbraunen Fällung erfüllt. Zum Teil befindet sich die stärkste Fällung an den Zellwänden angelagert.

3. Tormentillauszug: Wie bei Ratanhia.

4. Brom-Bromwasserstoff: Der Zellinhalt aller Zellen wird gefällt, inklusive Endodermis, Cambium und Xylem. Nicht gefällt wird der Inhalt der gefärbten Epidermiszellen.

5. Siliko-Wolframsäure: Fällt wie Brom-Bromwasserstoff alles ausser den gefärbten Epidermiszellen.

6. Uranylazetat: Feine Granulierung des Plasmas.

Bei mit Weingeist ausgekochten Schnitten werden die Reaktionen stark abgeschwächt. Zieht man die Schnitte mit Wasser und Weingeist aus, bleiben alle Reaktionen weg.

Wegen der Natur der angewandten Reagenzien: Gerbstoffe, Brom-Bromwasserstoff, Siliko-Wolframsäure, wurden natürlich die sich in Helleborus viridis vorfindenden Alkaloide auch gefällt.

IV. Adonis Vernalis.

Rhizoma Adonidis Vernalis.

Die von Zawalkiewicz gemachten Angaben wurden von mir ebenfalls nachgeprüft, ohne dass sich andere als die von ihm schon beschriebenen Resultate ergaben.

Er erhielt durch Einlegen der Schnitte durch die Wurzel in Goldchloridlösung, nachherigem Auswaschen und Befeuchten mit frischer Ferrosulfatlösung, in der die Epidermis angrenzenden Parenchymschicht einen dichten schwarzen Niederschlag.

Behandelt man Schnitte durch das Rhizom mit Wasickyschem Reagens, so geben nur 4—8 Reihen des Parenchyms unter der Epidermis eine, ohne Wasserzusatz makroskopisch bestrachtet gelbbräunliche, mikroskopisch betrachtet violette Färbung.

Legt man trockene Querschnitte in Phosphor-Wolframsäure, so entsteht in allen Rindenparenchymzellen ein reichlicher, körniger Niederschlag. An einigen Stellen treten auch sehr dünne,

halbkreisförmige Kristalle auf. Nach dem Aufkochen verschwindet der körnige Niederschlag und statt dessen bilden sich in einigen Reihen des Rindenparenchyms, unter der Epidermis, grosse, amorphe, schön berlinerblau gefärbte Massen, während die Epidermiszellen und weitere Teile des Parenchyms ungefärbt bleiben.

Mit Wasser ausgelaugte Schnitte geben die Reaktion nicht. Das Waschwasser reagiert jedoch in diesem Sinne positiv, ebenso gibt auch Adonidin Merck mit Phosphor-Wolframsäure einen körnigen Niederschlag.

Gegenüber *Blutgelatine* verhalten sich sowohl die unterirdischen Organe als auch herba Adonidis vollständig indifferent.

Mit meinen Reagenzien erhielt ich keine brauchbaren Resultate.

V. Polygonatum Multiflorum.

Rhizom.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt alle Elemente der Gefässbündel ausser den Gefässen selbst eosinrot, ähnlich wie bei Helleborus. Ebenso die an die Epidermis anschliessende Partie des Parenchyms. Die Epidermis selbst bleibt frei. Die Farbe verschwindet mit der Zeit.

Wasickysches Reagens ruft die obige Reaktion in stärkstem Masse hervor. Bei der Ausführung hält man sich genau an die Angaben von Wasicky für Helleborus:[1]

„Möglichst dünne, trockene Schnitte, werden auf dem Objektträger mit einem Tropfen des Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd-Schwefelsäure) befeuchtet. Nach 3 Minuten lässt man einen Tropfen destilliertes Wasser zufliessen und zwar so, dass die beiden Tropfen sich langsam und spontan mischen. Man bemerkt dann makroskopisch den schön eosinrot gefärbten Querschnitt des Rhizoms, bezw. der Wurzel."

Verfährt man so, so bleibt die Färbung stundenlang bestehen.

Ferrichloridhaltige Schwefelsäure färbt dieselben Elemente wie reine Schwefelsäure. Nur ist die Färbung karminrot und besser lokalisiert. Man beachtet dabei auch, dass sich zuerst idioplastische

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie LIV. Jahrg. 8. Heft 393—395.

Zellgruppen in den äusersten Parenchymschichten färben. Solche Zellgruppen sind gegen die Mitte des Rhizoms viel seltener. Nach einiger Zeit zerfliesst die Farbe.

Zur selben Reaktion gelangt man durch Verwenden eines Gemisches von gleichen Teilen Schwefelsäure und Weingeist.

Mit Siliko-Wolframsäure, Brom-Bromwasserstoff, Ammoniumsulfat, Tannin, Phosphor-Wolframsäure, Uranylazetat und Kaliumbichromat tritt keine Fällung noch besondere Färbung auf. Ebenso nicht mit Eisensulfat.

Vergleiche auch S. Varuak,[1] „Polygonarin und Polygonatin. Einige Beiträge zur Kenntis der sich in Polygonatum multiflorum, dem vielblütigen Salomonssiegel vorfindenden chemischen Verbindungen."

Die Reaktionen und Fällungen sind denen der Convallariaglykoside ähnlich.

---

[1]) Glasnik kroatsk prirod. drùstva 1916 XXVIII pag. 1. Referat Bot. Centralbl. 1916 CXXXII pag. 494.

Zusammenfassung.

Die Arbeit zerfällt in zwei Hauptabschnitte:

1. in eine erstmalige phytochemische Untersuchung von Urginia Burkeana und ausserdem einiger Bestandteile von Urginia maritima und

2. in eine mikrochemische Untersuchung derselben Drogen sowie Versuche zur Lokalisationsermittlung der Glykoside in einigen Herzdrogen.

Das Ergebnis meiner Arbeit ist das folgende:

I.

Aus Urginia Burkeana wurden isoliert: Fett, Glykosid, Sinistrin und Schleim.

Die nähere Untersuchung dieser Anteile zeigte:

Das, durch Petrolaetherextraktion erhaltene Gemisch bestand zum Teil aus Glyceriden, zum Teil aus einem Phytosterin.

Von den Fettsäuren wurde festgestellt, dass ein Teil derselben aus einem Gemisch von ungesättigten Fettsäuren, der andere Teil aber aus einer hochmolekularen, gesättigten Säure bestand. Für die Letztere kommt gemäss der Elementaranalyse die Formel $C_{20}H_{40}O_2$ und damit eine Cerotinsäure in Betracht.

Das Phytosterin gehört zum Typus des Stigmasterins.

Glycerin wurde einwandfrei nachgewiesen.

Aus dem Chloroformauszug wurde ein hoher Fettalkohol isoliert. Die Analyse ergab die Formel $C_{24}H_{49}OH$.

Das Glykosidgemisch besitzt Digitalis ähnliche Wirkung am Froschherzen und zeichnet sich durch grosse chemische Empfindlichkeit aus.

Der Schleim enthält eine Galactosekomponente; ferner enthält er einen oder mehrere stickstoffhaltige Körper sowie Anteile, welche mit Salzsäure behandelt Furfurol abspalten.

Von Urginia maritima wurde der Schleim und das Sinistrin untersucht.

Die Arbeit über Sinistrin hat zur Ansicht geführt, dass es sich bei diesem Fruktosid, wie inzwischen auch von anderer Seite festgestellt wurde, um ein Gemisch von mindestens zwei Polymerisationsstufen handelt. Der nicht aufgeklärte „optisch inaktive" Anteil besteht demnach nicht aus Glykose.

Die Untersuchung des Schleimes von Urginia maritima hat gezeigt, dass nur der sog. Raphidenschleim eine Kohlenhydratkomponente enthält; er ist der einzige als „Schleim", im üblichen Sinne, anzusprechende Bestandteile der Droge.

II.

Die mikrochemischen Untersuchungen an derselben Pflanze erstreckten sich auf:

1. Raphiden.
2. Membranen.
3. Kerne.
4. Raphidenschleim.
5. Inhalt der Parenchymzellen.
6. Sinistrin.
7. Zucker.
8. Glykosid.
9. Fett.
10. Kationen und Anionen.
11. Eiweiss und Verschiedenes.

Die Raphiden von Urginia maritima wurden mikrochemisch, wie auf makrochemischem Wege schon von Ziegenspeck gezeigt worden war, als Kalziumoxalat identifiziert.

Mit den von mir angewendeten Reagenzien ist es nicht möglich eine Lokalisation der Glykoside in den untersuchten Pflanzen zu ermitteln.

Unter den mikrochemischen Reagenzien befand sich auch die von Fischer empfohlene Blutgelatine.

Haemolytische Eigenschaft zeigte Convallaria majalis.

Bei Urginia maritima, Urginia Burkeana, Adonis vernalis, trat keine Haemolyse ein.

Literaturzusammenstellung.

Diese Aufstellung betrifft nur Urginia maritima.

Die mit einem * versehenen Arbeiten sind physiologischen Inhaltes, bezw. betreffen klinische Erfahrungen. Ein Teil dieser Aufstellung findet sich schon bei Wilh. Bartels „Ueber die Meerzwiebel", Diss. Hamburg-Altona 1926.

C = Chemisches Zentralblatt.
Boerhave: Elementa Chemiae, Lipsiae II 122.
Carthaeuser: Rudimenta materiae medica rationalis, F'furt 1741, 244.
Trommsdorff: Journal de pharmacie I 205.
Buchner: Doebereiner's Jahrbuch 1811, 1.
Landerer: Repetitorium f. Pharmacie (1) 47, 442.
Righini: Repertorium f. Pharmacie (2) 13, 87.
Vogel: Annales de chimie 1812, 147.
Reddel: C. 1834, 742.
Landerer: C. 1834, 490.
Harrer: C. 1835, 489.
Zeller: C. 1836, 27.
Schliebum: C. 1837, 75.
Herberger & Hoffmann: C. 1838, 635.
Walz: C. 1847, 239.
Lebourdais: C. 1848, Annales de Chimie 1848, 62.
Bley: C. 1850, 319, Archive de pharm. II r. 61, 141—143.
Wittstein: Buchner Repet. f prakt. Pharmacie 1850, 189.
Tilloy: C. 1854, 93, Journal de pharm. et de science acc. 1853, 23, 406.
Fagge & Stevenson: Pharmac. Journ. 1865, 7, 421.
Schroff: Cannstadt's Jahresber. pp. Wien 1865, 238.
Schroff: Wochenbl. d. Zeitschrift d. Aerzte zu Wien 1864, 43.
*Husemann: Med. Neuigkeiten 1879, Apotheker Zeitg. No. 26.
*Möller: Diss. Göttingen 1878.
v. Jarmerstedt: Zentralbl. f. med. Wissenschaften 1879, 49.
v. Jarmerstedt: Med. Neuigkeiten 1880, 1, 3—4.
Merck: Pharm. Zeitung 1879, 286, 295.
*v. Jarmerstedt: Pharm. Zeitung 1879, 11, 22.
*Kurtz: Diss. Erlangen 1893.
Schmiedeberg: Zeitschrift f. physiol. Chemie 1879, 4, 112.
Weher v. Reidemeister: Diss. Dorpat 1880.
Braun: Zeitschr. d. oesterr. Apothekervereins 1878, 340.
Riche & Rémont: Arch d. Pharmacie 1881, 60—66.
Hartwich: Arch. d. Pharmacie 1889, 577.
Mandet: C. rend. 1860, 87.
*v. Jarmerstedt: Zeitschr. f. experiment. Pathologie 1879, 11, 22.
*Kobert: ebenda 1887, 22, 96.
*Schütz: ebenda 1886, 21, 360.
*Fronmüller: Jahrbuch d. ges. Medizin Bd. 186.

Fronmüller: Memorabilien Betz, Zeitschr. f. prakt. Aerzte, Heilbronn, Verl. von Scheuerlen 1879.
König: Diss. Göttingen 1875.
Kremel: Chemiker Zeitg. II rep. 268.
Hammerschmidt: D. R. P. 95277, C. 981 I 646.
Haines: Pharm. Journal 23, 28.
W. Martin: C. 1909 II 1703.
Waliszewski: Journal pharm. d'Anvers 1893, 252.
Rivière & Bailhache: Journ. d. pharm. 6 série Tom IV 1896, No. 1.
Möller: Chemiker Zeitg. 1896 rep. 28.
Chipman: Proc. amer. pharm. assoc. 24 (1876), 526.
Harlay: Journ. d. pharm. et de chimie 1905, Bd. I, 49.
*Mayr-Simmern: Deutsche med. Zeitg. 1906, No. 46.
Sharp: Deutsche Apotheker Zeitg. 1910, 25, 354.
Ueber Ratinpräparate: C. 1910 I, 118.
Dieterich: C. 1910 I, 468.
Horst Suesse: C. 1912 I, 387, D. R. P. 242126.
E. Skala: C. 1912 III, 467, D. R. P. 249609.
Kopaczewski: C. rend. 1914, 1520, Biochem. Zeitschr. 1914, 501.
Merck Jahresbericht 1911, 113.
Merck Revue chimique industr. 1896.
Hallström-Helsinski: Chem. pharm. 1911, 49, 89.
*Richaud: Précis de thérapie et de pharm. Paris 1908, 1631.
Richaud: Presse médicale IV, C. 1912, 1053.
Ziegenspeck: C. 1915 I, 550.
Buschmann: C. 1919 III, 197.
*Withe Balboni Wiks: C. 1921 I, 508.
Greenich: C. 1921 II, 84.
Smith: C. 1921 IV, 578.
*Staub: C. 1922 I, 1248.
Markwalder: C. 1922 II 770.
Mentzel: C. 1922 II 96.
*Mendel: C. 1922 I 298.
Claremont: C. 1922 II 989.
Rose & Rosenthaler: C. 1922 IV 780.
Galavielle & Cristol: C. 1922 III 57.
*Okuchima: C. 1923 I 1049.
*v. Kapff: C. 1923 I 791
*Markwalder: C. 1923 I 553.
*Walker: C. 1923 II 548.
Walker: C. 1923 II 656.
*Gruenwald: C. 1923 III 412, Zeitschr. f. experim. Patholog. 97, 156.
Gruenwald: C. 1923 III 273.
V. Stein: C. 1924, 2450 Oesterr. Pat. 92913.
Dujardin-Beaumetz: C. 1924, 954.
Dezani: C. 1924, 1569.
*Pollak: C. 1924, 2863.
*Kröner: C. 1924, 715, Klinische Wochenschr. 3. 1072.
Collin et Estienne: C. 1924, 1928.
Chem. Fabrik Sandoz: C. 1925, II 1775 A. P. 1516552.
Henrijean & Kopazewski: C. rend. 1926, 183, 376 C. 1926 II 2983.

Wilh. Bartels: Ueber die Meerzwiebel, Diss. Hamburg 1926.
*Burn: Pharm. Journ. 1927 No. 3308.
*Focke: Arch. d. Pharm. 1927 Bd. 265, 91.
Chem. Fabrik Sandoz: C. 1929 Bd. 2, 1323.
Stoll: Pharm. Centralhalle 1927, 68, 719.
Czapek: Biochemie d. Pflanzen III 544.
Engler-Prantl: Die natürl. Pflanzenfamilien.
Ascherson & Gräbner: Synopsis III 220.
v. Jarmerstedt: Berichte 12, 2165.
Merck: Reagenzienverz. 1910.
Tschirch: Handbuch der Pharmacognosie II 1579.
Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.
Hager: Handbuch d. pharm. Praxis.
Wehner: Pflanzenstoffe.
Ueber Summascil: Klinische Wochenschrift 29, 214 C. 1926, I 3558.
Dunin v. Wasowicz: Casop. Tow. aptekar Jahrg. 5 pag. 305.
Flückiger: Pharmacognosie II. Aufl. 584, 585.
A. Meyer: Wissenschaftl. Drogenkunde II 239.